

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
GENEVIÈVE DORVAL-DOUVILLE

ADSORPTION D'HYDROGÈNE ET D'AZOTE DANS LES
NANORÉSEAUX MÉTALLO-ORGANQUES

DÉCEMBRE 2006



RÉSUMÉ

Dans un contexte où le pétrole se fait de plus en plus rare et controversé, l'hydrogène pourrait représenter un bon vecteur énergétique de remplacement, particulièrement pour les applications portables et mobiles comme les voitures. Cependant, il reste encore plusieurs obstacles à son utilisation, dont le stockage sous une forme compacte et efficace. Plusieurs solutions ont été développées à cet effet, mais aucune n'atteint encore les objectifs requis pour une entrée sur le marché de l'automobile. Avec leur haute surface spécifique, leur grande uniformité de pores, leur synthèse adaptable et la présence de sites à la fois métalliques et organiques, les nanoréseaux métallo-organiques pourraient être la percée qu'il faut pour ouvrir la voie aux voitures à l'hydrogène. Au cours de ce travail, plusieurs nanoréseaux ont été synthétisés et caractérisés avec succès. Des tests d'adsorption d'azote et d'hydrogène ont été effectués sur les trois plus prometteurs d'entre eux : le MOF-5, le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr). Au niveau de l'adsorption d'azote, il a été démontré que les modèles basés sur la surface spécifique devraient être utilisés avec précaution, et plutôt remplacés par des modèles basés sur le volume microporeux. À cet effet, une nouvelle approche a été développée : le modèle α_s basé sur le standard MIL-53(Al) non évacué. Ce modèle s'est révélé valide pour les trois nanoréseaux testés et plus précis que tous les autres modèles évalués, dont le modèle t et le modèle DR. Les résultats obtenus avec le modèle α_s , soit des volumes microporeux de 1,25 cc/g pour le MOF-5, 0,63 pour le MIL-53(Al) et 0,32 pour le MIL-53(Cr), correspondent bien avec ceux rapportés dans la littérature, ainsi qu'avec le volume estimé à partir de la structure. À basse pression, l'adsorption d'hydrogène présente une forme en S associée au remplissage des cavités en plusieurs étapes. Au niveau de l'adsorption d'hydrogène à 77 K (adsorption excédentaire), le MOF-5, le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr) présentent des résultats d'adsorption respectifs de 4,65% *m/m* à 4,65 MPa, de 3,10% au maximum (2,5 MPa) et de 2,48% au maximum (1,6 MPa). Ces résultats présentent une bonne corrélation avec les volumes microporeux tels qu'obtenus avec le modèle α_s . En considérant l'adsorption sur une base du nombre de moles adsorbées par cavité, on voit cependant que le MOF-5 adsorbe 30% moins d'hydrogène que d'azote, le MIL-53(Al) 16% moins mais le MIL-53(Cr) 35% plus. La forme en S d'adsorption variant aussi beaucoup entre l'adsorption d'azote ou

d'hydrogène, il semble que les nanoréseaux métallo-organiques réagissent différemment à la présence de ces gaz dans le réseau. En complétant ces résultats par des tests de diffraction des rayons X sous azote et hydrogène, par de la diffusion inélastique des neutrons et par de la modélisation, il sera sûrement possible de mieux comprendre l'adsorption dans ces nanoréseaux et ainsi d'ouvrir la voie à la synthèse de matériaux encore plus prometteurs.


Étudiante

Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il a été rendu possible par des subventions de Ressources naturelles Canada et Hydrogenics, ainsi que par des bourses personnelles du Conseil de recherches en sciences naturelles et génie du Canada (CRSNG), du Fonds québécois en recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) et d'Hydro-Québec. Plusieurs personnes ont aussi été d'une aide précieuse au cours de ce travail de recherche.

D'abord, je remercie le professeur Richard Chahine de m'avoir accueillie dans son équipe et de m'avoir conseillée et guidée au travers des méandres de ce projet. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à l'égard du professeur Jacques Huot, mon co-directeur de thèse, pour son soutien et les heures passées à se creuser la tête avec moi sur l'analyse structurale de ces matériaux si particuliers. Merci aussi aux membres du jury de ce mémoire, les professeurs Jacques Huot, de l'UQTR, Lionel Roué, de l'INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications, et Livain Breau, de l'UQAM.

Un merci tout spécial à Daniel Cossement, agent de recherche, pour nos nombreuses cogitations sur les phénomènes d'adsorption, mais aussi pour son enthousiasme contagieux et quelques covoitages bien agréables. Je remercie Lyubov Lafi, professionnelle de recherche, pour son aide lors des synthèses plus difficiles, ainsi que pour ses histoires fascinantes sur l'Ukraine et la Russie. Je souhaite également remercier Patrick-Adam Chandonia et Éric Poirier pour leur patience à l'égard de mes MOFs et pour les discussions et débats passionnants. Un merci tout particulier à Marie-Hélène Bégin pour son aide technique, sa très grande disponibilité ainsi que pour nos potinages et rires partagés.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Marc-André Richard pour ses encouragements et son support exceptionnel, ainsi que Marie-Andrée, Michael et lui pour notre belle amitié. Et finalement, merci à Jean-François pour son précieux soutien et toutes nos heures communes de rédaction.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 CONTEXTE	1
1.2 OBJECTIFS DE STOCKAGE	1
1.3 TECHNOLOGIES DE STOCKAGE	2
1.3.1 Schéma des technologies existantes	2
1.3.2 Chimisorption : les hydrures métalliques complexes	4
1.3.3 Physisorption : les composés à base de carbone.....	6
1.3.4 Nanoréseaux métallo-organiques.....	7
1.4 PROJET	7
CHAPITRE 2 : NANORÉSEAUX MÉTALLO-ORGANIQUES	9
2.1 STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES	9
2.1.1 Architecture	9
2.1.2 Porosité	11
2.1.3 Flexibilité	13
2.1.4 Autres caractéristiques.....	14
2.2 SYNTHÈSE	15
2.2.1 Méthodologie.....	15
2.2.2 Principes de synthèse	17
2.3 PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION	20
2.3.1 Revue des nanoréseaux testés pour l'hydrogène	20
2.3.2 Sites d'adsorption.....	23
2.3.3 Modélisation.....	24
2.3.4 Avantages pour le stockage d'hydrogène.....	26
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MOFS	28
3.1 MOF-5.....	28
3.1.1 Premiers essais de synthèse.....	28
3.1.2 Synthèse.....	30
3.1.3 Caractérisation.....	31
3.2 IRMOF-8.....	33

3.2.1	Premier essai de synthèse.....	33
3.2.2	Essais de reproductibilité.....	34
3.3	MIL-53(AL).....	35
3.3.1	Synthèse et caractérisation.....	36
3.3.2	Évacuation de l'invité.....	38
3.4	MIL-53(CR).....	41
3.4.1	Synthèse et caractérisation.....	41
3.4.2	Évacuation de l'invité.....	43
3.5	FORMATE DE MANGANÈSE	46
CHAPITRE 4 : ADSORPTION D'AZOTE DANS LES NANORÉSEAUX.....		49
4.1	PRINCIPES D'ADSORPTION.....	49
4.1.1	Types d'isothermes	50
4.1.2	Surface spécifique de Langmuir	52
4.1.3	Surface spécifique BET	54
4.1.4	Modèle t.....	56
4.1.5	Modèle α_s	58
4.1.6	Modèle Dubinin-Radushkevich (DR).....	60
4.2	RÉSULTATS OBTENUS SELON LES DIFFÉRENTS MODÈLES	61
4.2.1	Comparaison des résultats selon les différents modèles	62
4.2.2	Validité des modèles comparés	68
4.2.3	Adsorption à basse pression.....	70
CHAPITRE 5 : ADSORPTION D'HYDROGÈNE DANS LES NANORÉSEAUX.....		73
5.1	ADSORPTION D'HYDROGÈNE À BASSE PRESSION	73
5.2	ADSORPTION D'HYDROGÈNE À HAUTE PRESSION	75
5.2.1	Méthodes utilisées	75
5.2.2	Résultats d'adsorption dans les nanoréseaux.....	76
5.2.3	Comparaison avec l'adsorption d'azote.....	77
5.3	ADSORPTION D'HYDROGÈNE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	81
CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS.....		83
6.1	RÉSUMÉ	83
6.2	TRAVAUX FUTURS.....	85
6.3	PERSPECTIVES	87
RÉFÉRENCES.....		89
ANNEXE 1.....		97

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Classes de matériaux selon leurs densités gravimétrique et volumétrique	3
Figure 1.2 Schéma de la chimisorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques	5
Figure 1.3 Schéma de la physisorption de l'hydrogène sur la surface d'un charbon activé	6
Figure 2.1 Structure type d'un nanoréseau métallo-organique	10
Figure 2.2 Schéma de synthèse d'un nanoréseau métallo-organique à base d'ions d'aluminium Al^{3+} (partie métallique) et de téréphthalate BDC^{2-} (ligand organique)	15
Figure 2.3 Modèle SBU appliqué au IRMOF-1	18
Figure 2.4 Une synthèse réticulaire réussie: les MOFs isoréticulaires	19
Figure 2.5 Sites d'adsorption dans le MOF-5 à 30 K	25
Figure 3.1 Structure du MOF-5	28
Figure 3.2 Schéma de synthèse du MOF-5	29
Figure 3.3 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MOF-5 et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du MOF-5	31
Figure 3.4 Analyse thermogravimétrique du MOF-5 sous azote	32
Figure 3.5 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) sur poudre du MOF-5 exposé à l'air	32
Figure 3.6 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du IRMOF-8 expérimental et décrit dans la littérature	33
Figure 3.7 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du 2 ^e essai de synthèse de IRMOF-8 et du $Zn(NDC) \cdot H_2O$	34
Figure 3.8 MIL-53(Al), structure bidimensionnelle a) avant évacuation, b) après évacuation, c) après réadsorption d'eau	35
Figure 3.9 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du MIL-53(Al) non évacué et du $Al(OH)(BDC) \cdot (H_2BDC)_{0,70}$	37
Figure 3.10 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Al) non évacué	37
Figure 3.11 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du MIL-53(Al) évacué et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du $Al(OH)(BDC) \cdot H_2O$	39
Figure 3.12 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Al) évacué	40
Figure 3.13 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) de MIL-53(Al) après évacuation, avec présence de $Al(OH)(BDC)$ évacué et d'une seconde phase	40
Figure 3.14 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) non évacué et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du $Cr(OH)(BDC) \cdot H_2O$	42

Figure 3.15 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53 non évacué	43
Figure 3.16 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) échangé au DMF	44
Figure 3.17 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Cr) échangé au DMF	44
Figure 3.18 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) évacué et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du $\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})\cdot\text{H}_2\text{O}$	45
Figure 3.19 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Cr) évacué	46
Figure 3.20 Structure unidimensionnelle du formate de manganèse	47
Figure 3.21 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du formate de manganèse et du $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
Figure 4.1 Classification des types d'isotherme d'adsorption de I à VI	51
Figure 4.2 Courbe α_s établie à partir du standard MIL-53(Al) non évacué	58
Figure 4.3 Modèle α_s appliqué au MIL-53(Al) évacué	59
Figure 4.4 Application du modèle Langmuir aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al) et MIL-53(Cr)	62
Figure 4.5 Application du modèle BET aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al) et MIL-53(Cr)	62
Figure 4.6 Application du modèle t aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al) et MIL-53(Cr)	65
Figure 4.7 Application du modèle α_s aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al) et MIL-53(Cr)	66
Figure 4.8 Modèle DR appliqué aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al), MIL-53(Cr) et charbon activé AX-21	67
Figure 4.9 Isothermes logarithmiques à basse pression de MOF-5, MIL-53(Al), MIL-53(Cr) et charbon activé AX-21	70
Figure 5.1 Adsorption d'hydrogène à basse pression dans les nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5, MIL-53(Al) et MIL-53(Cr)	74
Figure 5.2 Adsorption d'hydrogène à haute pression dans le MOF-5, le MIL-53(Al) (adsorption, désorption) et le MIL-53(Cr)	76
Figure 5.3 Adsorption comparée de l'hydrogène et de l'azote pour a) le MOF-5, b) le MIL-53(Al), c) le MIL-53(Cr)	79
Figure 5.4 Adsorption d'hydrogène à 293 K dans le MOF-5, le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr)	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Objectifs de stockage du DOE	2
Tableau 2.1 Sommaire de l'adsorption d'hydrogène dans les MOFs.....	21
Tableau 2.2 Résultats d'adsorption du MOF-5 selon diverses équipes.....	22
Tableau 3.1 Premiers essais de synthèse du MOF-5	29
Tableau 3.2 Résultats d'adsorption d'azote et d'hydrogène sur le IRMOF-8	34
Tableau 4.1 Surfaces et volume microporeux selon les différents modèles	61
Tableau 4.2 Nombre de moles d'azote présentes dans la monocouche ou à l'intérieur des micropores selon les différents modèles.....	61
Tableau 5.1 Comparaison entre l'adsorption d'hydrogène à basse pression et les résultats selon les différents modèles d'adsorption d'azote	74
Tableau 5.2 Comparaison entre l'adsorption d'azote et l'adsorption d'hydrogène à 77 K	78

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Contexte

L'accroissement de la population, couplée à la multiplication de ses besoins, a amené une hausse énorme de la demande mondiale d'énergie. Jamais auparavant, la demande énergétique n'a crû comme elle le fait de nos jours : dans le siècle dernier, la population a augmenté d'un facteur 6 alors que la demande d'énergie, dans le même laps de temps, s'est multipliée par 80^[1] ! Les effets de cette hausse des besoins en énergie commencent à se faire sentir. Les combustibles fossiles, utilisés à tous les niveaux de consommation d'énergie, se font de plus en plus rares. Leur combustion effrénée a amené des effets indésirables pour la santé et l'environnement, comme le smog et le rejet de gaz responsables de l'effet de serre.

L'hydrogène pourrait constituer une solution intéressante pour remplacer les combustibles fossiles, particulièrement dans le secteur des transports. S'il est obtenu à partir de sources d'énergie renouvelables, puis converti en électricité par le biais de piles à combustible, son utilisation peut se révéler moins nocive pour l'environnement. Cependant, le rêve d'une économie de l'hydrogène se heurte encore à de nombreux obstacles. Au-delà des problèmes de production efficace à partir de sources renouvelables et de conversion en électricité à bas coût, un défi de taille subsiste : le stockage. En effet, les propriétés de l'hydrogène font de lui un gaz difficile à stocker de manière suffisamment dense pour une application dans les véhicules automobiles.

1.2 Objectifs de stockage

Pour répondre aux exigences du marché de l'automobile, plusieurs directives ont été émises sur les objectifs à atteindre à divers niveaux de la production, du stockage, de la distribution et de l'utilisation de l'hydrogène. Les plus citées sont celles du programme *FreedomCAR*, géré par le département américain de l'énergie, le DOE (*U.S. Department of Energy*)^[2] :

Tableau 1.1 : Objectifs de stockage du DOE^[2]

Objectif visé	2005	2010	2015
Énergie spécifique (MJ/kg)	5.4	7.2	10.8
Pourcentage d'hydrogène (% <i>m/m</i>)	4.5	6.0	9.0
Densité d'énergie (MJ/L)	4.3	5.4	9.72
Coût du système (\$/kg/system)	9	6	3
Température d'opération (°C)	-20/50	-20/50	-20/50
Durée de vie (cycles absorption/désorption)	500	1000	1500
Pression d'utilisation (bar)	2.5	2.5	2.5
Vitesse de remplissage (kg H ₂ /min)	0.5	1.5	2.0

En bref, pour répondre à ces objectifs, un matériel de stockage devrait avoir les caractéristiques suivantes :

- Capacités de stockage gravimétrique et volumétrique élevées
- Tenue en cyclage élevée (réversibilité)
- Cinétique rapide
- Température et pression acceptables (-20 à 50°C, 2,5 bar)
- Coût raisonnable

Plusieurs technologies sont actuellement en développement afin de répondre à ces critères, mais aucune n'approche encore tous les objectifs à la fois. Pour les atteindre, l'amélioration des procédés déjà existants ne suffit pas : il faudra une percée significative. Plusieurs pistes sont explorées à cet effet, dont celle des nanoréseaux métallo-organiques. Cependant, afin d'avoir une meilleure idée de leur originalité, il importe de mentionner les technologies déjà en développement.

1.3 Technologies de stockage

1.3.1 Schéma des technologies existantes

Plusieurs recherches sont effectuées en parallèle sur divers modes de stockage de l'hydrogène. La figure 1.1 présente les plus courants d'entre eux :

Capacité d'hydrogène

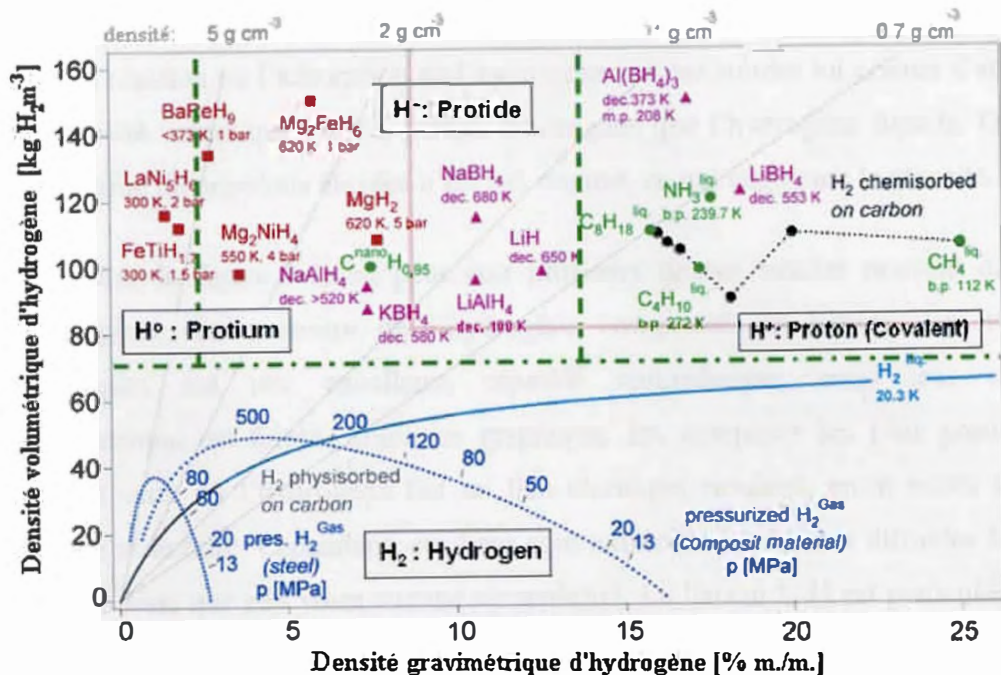


Figure 1.1 Classes de matériaux^[1] selon leurs densités gravimétrique et volumétrique : hydrogène comprimé (bleu foncé), hydrogène liquide (bleu pâle), hydrures métalliques (rouge), hydrures complexes (violet), hydrogène physisorbé (gris) et hydrogène chimisorbé (noir). Les objectifs du DOE pour 2015 se trouvent dans le coin supérieur droit, délimité par les lignes roses.

Comme on peut le voir sur la figure 1.1, l'hydrogène sous forme liquide ou comprimé ne répond pas aux objectifs de densité volumétrique fixés pour 2015, même de façon théorique. De plus, la température cryogénique de l'hydrogène liquide et les pressions énormes exigées pour maintenir l'hydrogène comprimé sont autant d'obstacles à l'utilisation régulière de ces technologies. Si elles restent pratiques pour des applications ciblées, comme le laboratoire ou la propulsion de navettes spatiales, leur usage dans les véhicules reste peu probable. Néanmoins, comme il s'agit pour le moment des technologies les plus matures, plusieurs prototypes les utilisant ont déjà été mis au point par les compagnies automobiles.

Pour résoudre le défi du stockage de l'hydrogène dans les voitures, les chercheurs se tournent davantage vers des solutions de stockage dans des solides. En effet, la réaction ou l'adsorption de l'hydrogène sur des solides lui permet d'atteindre une densité volumique élevée, parfois même plus que l'hydrogène liquide. De plus, l'utilisation de pressions élevées n'est pas requise, ce qui augmente la sécurité.

Sur la figure 1.1, on peut voir plusieurs de ces solides pouvant densifier l'hydrogène. Au contraire de l'hydrogène comprimé ou liquide, les hydrures métalliques ont une excellente capacité volumétrique, mais leur capacité gravimétrique est faible. Selon ce graphique, les composés les plus prometteurs seraient ceux où l'hydrogène fait un lien chimique covalent, entre autres avec le carbone et le bore. Cependant, ces liens sont extrêmement forts et difficiles à briser, et n'ont donc que peu voire aucune réversibilité. La liaison C-H est particulièrement peu intéressante car il s'agit justement des combustibles fossiles dont l'utilisation veut être évitée. Dans ce contexte, trois types de matériaux restent intéressants à explorer : les hydrures métalliques complexes, les composés à base de carbone et les matériaux nouveaux, dont font partie les nanoréseaux métallo-organiques.

1.3.2 Chimisorption : les hydrures métalliques complexes

La chimisorption est un processus d'absorption où un gaz (ou un liquide) vient réagir avec la surface d'un matériau. Dans le cas de l'hydrogène, la molécule H_2 est alors scindée en deux atomes qui établissent un lien chimique avec les atomes de la surface. Ces liens peuvent avoir un caractère plus ionique ou plus covalent, mais il s'agit dans tous les cas de liens relativement forts. La formation des hydrures métalliques est un bon exemple de chimisorption :

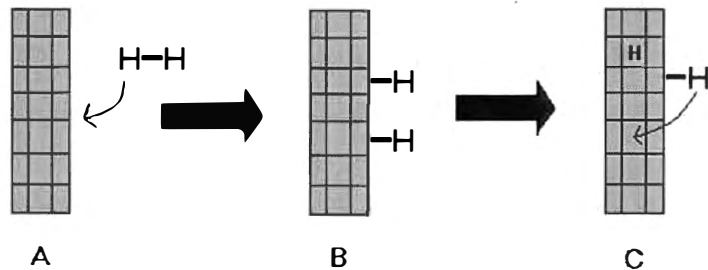


Figure 1.2 Schéma de la chimisorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques

Sur la figure 1.2, on voit que l'hydrogène gazeux qui approche de la surface d'un métal ou alliage pur (A) se dissocie et réagit d'abord avec les atomes de surface (B). Il diffuse ensuite vers l'intérieur du métal ou de l'alliage, dans les sites interstitiels (C), déformant le réseau sur son passage jusqu'à la formation d'un nouveau composé, l'hydrure correspondant. Par exemple, le magnésium Mg et l'hydrogène H_2 peuvent réagir de cette façon pour former l'hydrure métallique MgH_2 .

La réaction d'insertion de l'hydrogène est exothermique à cause de la force des nouveaux liens formés. En effet, l'énergie du lien unissant l'hydrogène au métal dans l'hydrure est de l'ordre de $50 \text{ kJ/mol } H_2$.^[1] Cette énergie qui doit être évacuée lors du « remplissage » de l'hydrogène doit ensuite être fournie à l'hydrure pour libérer l'hydrogène, souvent avec une réversibilité incomplète. Par exemple, le MgH_2 a un des pourcentages massiques d'hydrogène les plus élevés, $7,6\% \text{ m/m}$, mais pour extraire celui-ci il faut chauffer l'hydrure à 300°C , lui fournissant ainsi 25% du plus haut contenu énergétique (HHV) qu'il est ensuite possible de récupérer de l'hydrogène.^[1]

Néanmoins, certains hydrures métalliques plus complexes pourraient se révéler intéressants. Il y a les dérivés de composés intermétalliques de métaux de transition associés à des alcalins ou à des terres rares, tels que $LaNi_5H_n$. Mais les composés qui attirent le plus l'attention sont les hydrures complexes légers, tels que $NaAlH_4$, qui pourraient allier une meilleure thermodynamique et une réversibilité accrue en présence de catalyseurs appropriés. La version nanométrique ou

nanostructurée d'hydrures déjà prometteurs constitue aussi une piste intéressante. Cependant, beaucoup de recherche reste encore à faire, car la force de la liaison métal-hydrogène constitue un obstacle à la réalisation des objectifs du DOE.

1.3.3 Physisorption : les composés à base de carbone

La physisorption de l'hydrogène sur les surfaces élevées des charbons activés, des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone ou d'autres structures à base de carbone est aussi une piste envisagée pour le stockage de l'hydrogène. Contrairement aux hydrures, les composés carbonés ne réagissent pas chimiquement avec l'hydrogène. L'interaction entre le gaz et la surface se fait plutôt par l'entremise de liens intermoléculaires de type van der Waals :

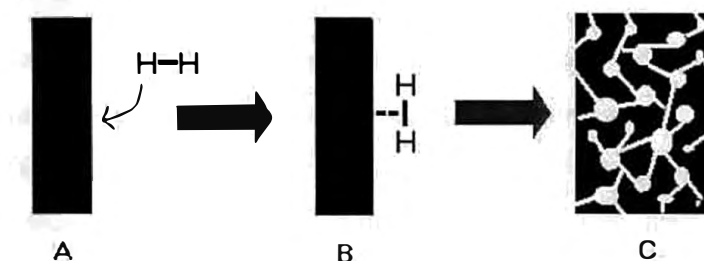


Figure 1.3 Schéma de la physisorption de l'hydrogène sur la surface d'un charbon activé

Comme on peut le voir à la figure 1.3, l'hydrogène qui arrive sur la surface carbonée (A) ne se dissocie pas pour réagir pas avec celle-ci (B). La quantité d'hydrogène adsorbée dépend donc plutôt des surfaces interne et externe du matériau (C). Des relations de proportionnalité entre la surface spécifique et l'adsorption d'hydrogène dans les charbons activés et les nanotubes de carbone ont d'ailleurs été trouvées.^[3]

Cependant, tous les types de matériaux carbonés qui ont été étudiés jusqu'à ce jour ont montré une adsorption d'hydrogène de moins de 1,0% *m/m* à la température de la pièce.^[1] En effet, la force de l'interaction physique de van der Waals entre la surface et l'hydrogène est si faible (1-10 kJ/mol $H^{[1]}$) qu'elle se manifeste presque exclusivement à basse température, typiquement à 77 K. Le dopage ou l'introduction

de fonctionnalités interagissant davantage avec l'hydrogène peuvent cependant ouvrir de nouvelles pistes.

En bref, même si l'adsorption sur carbone présente par rapport aux hydrures des avantages de parfaite réversibilité, de cinétique rapide et d'absence de hautes températures d'opération, la faiblesse de l'interaction physique oblige le recours à des températures cryogéniques pour obtenir des pourcentages massiques d'hydrogène intéressants. Il importerait alors de trouver un compromis entre liaison trop faible et liaison trop forte, soit en modifiant les composés connus ou en explorant de nouveaux matériaux tels que les nanoréseaux métallo-organiques.

1.3.4 Nanoréseaux métallo-organiques

De nouvelles avenues se présentent par l'adsorption de l'hydrogène dans de nouveaux composés, comme les nanoréseaux métallo-organiques, les nanotubes inorganiques (nitrure de bore, sulfite de titane ou de molybdène), le nitrure de lithium ou le titane mésoporeux de basse valence.^[4] Parmi ces nouvelles pistes, les nanoréseaux métallo-organiques, aussi appelés MOFs pour *Metal-Organic Frameworks*, ont démontré leur capacité d'adsorber de l'hydrogène pour la première fois en 2003. Ces premiers résultats ont révélé des capacités très prometteuses de 4,5% *m/m* d'hydrogène à 77 K et 1 atm, ainsi que 1,0% à 298 K et 20 bar.^[5] Malgré que, depuis, ces prévisions aient été révisées à la baisse, le nombre d'articles décrivant l'adsorption d'hydrogène dans ces matériaux n'a cessé d'augmenter, révélant tout un foisonnement de possibilités pour le stockage d'hydrogène.

1.4 Projet

Ce projet de maîtrise consiste en la synthèse de nanoréseaux métallo-organiques afin de tester leurs propriétés d'adsorption de l'hydrogène. Plusieurs nanoréseaux cités dans la littérature ont été synthétisés, et nos efforts se sont concentrés sur les plus intéressants et les plus reproductibles d'entre eux. Tous ces nanoréseaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre et par

analyse thermogravimétrique. Leurs propriétés d'adsorption d'azote et d'hydrogène ont été testées à différentes températures et pressions afin de comprendre en profondeur la manière dont l'adsorption se produit dans ces matériaux encore peu explorés.

La structure et les particularités des nanoréseaux métallo-organiques seront abordées dans le chapitre 2. Une revue de leurs propriétés d'adsorption d'hydrogène sera aussi présentée. Le chapitre 3 décrira la synthèse et la caractérisation des divers nanoréseaux testés lors de ce projet : le MOF-5, le IRMOF-8, le MIL-53(Al), le MIL-53(Cr) et le formate de manganèse. L'adsorption d'azote dans les plus prometteurs de ces nanoréseaux sera abordée au chapitre 4. La validité des modèles existants pour caractériser la porosité de ces nouveaux matériaux y sera aussi évaluée. Finalement, le chapitre 5 présentera les résultats d'adsorption de l'hydrogène dans ces mêmes nanoréseaux, puis mettra en comparaison adsorption d'azote et adsorption d'hydrogène afin de pousser plus loin la compréhension globale de ces matériaux.

Chapitre 2 : Nanoréseaux métallo-organiques

Les nanoréseaux métallo-organiques, ou MOFs pour *Metal-Organic Frameworks*, sont des réseaux cristallins composés de parties organiques et inorganiques. Aussi appelés polymères de coordination, ils apparaissent pour la première fois dans la littérature au début des années 1960.^[6, 7] Leur porosité est démontrée dans les années 1970, mais ce n'est qu'au début des années 1990 que renaît l'intérêt pour ces composés.^[6, 8] En effet, à cette époque, des travaux de Hoskins et Robson démontrent que la construction de ces réseaux solides par la coordination de ligands polydentés avec des métaux permet le design de géométries spécifiques.^[9] À cette théorie, Yaghi et O'Keeffe ajoutent qu'il serait même possible de prévoir la topologie adoptée par le réseau, et développent une méthodologie à cet effet.^[10-12] Parallèlement, une méthode de synthèse basée sur des matériaux inorganiques poreux modifiés organiquement est développée par divers groupes.^[13] Avec la démonstration en 1998-1999 de la porosité permanente de certains MOFs^[14, 15] et de leur stabilité exceptionnelle^[14], il n'en fallait pas plus pour attirer l'attention de la communauté scientifique sur ces composés si particuliers.

2.1 Structure et caractéristiques générales

2.1.1 Architecture

Les MOFs pourraient être décrits de façon simple comme étant l'assemblage de deux types de constituants : les parties inorganiques (incluant les ions métalliques) et les parties organiques. Sur la figure 2.1, on voit que ces deux entités se coordonnent pour former un réseau, laissant un vide à l'intérieur des cavités. Les ions métalliques ou clusters inorganiques (partie rouge) sont les sommets de ces réseaux. Il s'agit le plus souvent de métaux de transition ou de terres rares sous forme cationique. Les arêtes les reliant entre eux sont constituées de ligands organiques rigides (partie jaune), habituellement de type polydenté ce qui assure plus de stabilité au réseau. En effet, un ligand simple n'a qu'un ou deux points de liaison au métal,

alors qu'un ligand polydenté en a plusieurs, ce qui fait que si un des liens est défait momentanément, la présence des autres augmente la probabilité que ce lien se refasse, améliorant d'autant la stabilité du complexe métal-ligand.^[16] Les ligands les plus souvent rencontrés dans la littérature sont ceux où le lien est formé par l'oxygène ou l'azote, comme les carboxylates et les bipyridils. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment le nombre de ligands qu'il est possible d'utiliser, multipliant les nanoréseaux possibles. Récemment, des ligands métallo-organiques, aussi appelés métalloligands, ont même été utilisés pour construire des MOFs, accroissant ainsi le nombre de sites métalliques.^[6]

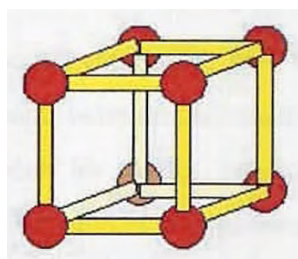


Figure 2.1 Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (jaunes) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges)

Le lien entre les métaux et les ligands est un lien de coordination, parfois additionné de liens hydrogène ou d'autres interactions. Dans le lien de coordination, le ligand cède de la densité électronique dans les orbitales vides de plus basse énergie de l'ion métallique. Celui-ci répond habituellement en rétrodonnant de la densité électronique de ses couches de valence dans les orbitales anti-liantes du ligand, renforçant ainsi le lien créé.^[16] Les réseaux formés peuvent avoir plusieurs architectures, dépendamment de la géométrie des couches de valence de l'ion et de la forme et la longueur des ligands.

Les MOFs sont caractérisés par une cristallinité très élevée. Pour porter le nom de nanoréseaux, ils doivent répondre à trois critères : des liens forts, des ligands pouvant être modifiés par la synthèse organique et une géométrie bien définie.^[17] Ils ont été classés en trois catégories : 1^{ère}, 2^e et 3^e génération.^[6] La première génération

consiste en des nanoréseaux dont les cavités sont remplies d'un invité. Ils subissent un effondrement irréversible de leur structure si celui-ci est libéré. La deuxième génération de MOFs a une robustesse suffisante pour évacuer les invités et soutenir une porosité permanente. Quand à la troisième génération, elle démontre aussi une porosité, mais au cœur d'un réseau flexible et dynamique. Ces deux caractéristiques, qui semblent pourtant contradictoires, pourraient amener l'apparition de propriétés jamais observées auparavant.

2.1.2 Porosité

Lorsque les MOFs sont synthétisés, leur cavité interne est inévitablement remplie de molécules de solvant, voire de réactifs de départ. Pour obtenir des réseaux microporeux, il faut donc libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide afin d'évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant trop faible pour supporter l'évacuation (première génération). Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOFs synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOFs assez de solidité pour résister au vide. Si la plupart de ces MOFs de deuxième génération présentent encore des stabilités faibles, certains d'entre eux sont stables au-delà de 300°C, ce qui les rend très intéressants pour des applications semblables à celles des zéolites, comme la séparation et la catalyse.^[6]

Les nanoréseaux microporeux ont été classés en quatre groupes selon leur structure poreuse. Les points, à 0 dimension, sont formés de cavités isolées les unes des autres, soit parce qu'elles n'ont pas de fenêtres, ou parce que celles-ci sont trop petites par rapport à la taille des invités qui voudraient y pénétrer. Les tunnels, à 1 dimension, sont fréquemment observés. Ils se présentent sous plusieurs formes et largeurs. Les réseaux en couches séparées par des piliers se retrouvent dans cette catégorie. Les couches, à 2 dimensions, ont rarement été observées comme pouvant échanger beaucoup d'invités. Certaines démontrent par contre un espace intercalaire

assez flexible. Les structures poreuses en 3 dimensions sont plutôt rares, à cause de l'instabilité intrinsèque due à leurs cavités souvent spacieuses. Cette grande porosité les rend intéressantes pour de nombreuses applications.

Il arrive aussi que les MOFs se révèlent caténés, c'est-à-dire que deux ou plusieurs réseaux croissent l'un dans l'autre.^[17] Cela peut se produire sous deux formes : l'interpénétration, où le déplacement des réseaux l'un par rapport à l'autre est maximal, et l'intertissage, où le déplacement est minimal. Dans le cas de l'interpénétration, il va sans dire que la porosité interne en est beaucoup diminuée. Certaines méthodes de synthèse ont été développées afin d'éviter ces structures.^[18]

Les nanoréseaux métallo-organiques poreux se caractérisent habituellement par un fort volume microporeux et un large diamètre de fenêtre, qui excèdent tous deux largement ceux qu'on peut trouver dans les zéolites.^[8] Ces matériaux ont donné lieu à l'observation des plus hautes surfaces spécifiques observées à ce jour, jusqu'à 4500 m²/g.^[19] Cette surface excède même la plus haute surface possible théoriquement pour les charbons activés, 2630 m²/g si l'on considère la somme des deux surfaces des plans de graphite.^[6] Cela peut être dû à des effets de remplissage ou encore au fait que ce ne sont pas des murs, mais plutôt des piliers de largeur moléculaire, qui soutiennent ce vide interne. L'absence de murs amène aussi une diffusion plus aisée des molécules gazeuses. Cela facilite la cinétique et la réversibilité de l'adsorption.

De plus, la structure cristalline régulière des MOFs leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme. La forme et la largeur des pores sont entièrement déterminées par l'arrangement régulier du réseau, ce qui donne lieu à des formes particulières comme les rectangles, les triangles ou les carrés. Cette particularité peut leur conférer une sélectivité élevée, les pores ou leurs fenêtres pouvant être choisis de façon à exclure certaines molécules. Plusieurs exemples de cette sélectivité exceptionnelle ont été observés : le formate de

manganèse, le benzène-1,3,5-dicarboxylate de cuivre(II), le $\text{Cu}_2(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})_2(\text{pyrazine})$...^[20, 21] Cela ouvre la porte à de multiples applications en séparation, membranes, tamis moléculaires, etc.^[20, 22] Cette uniformité des pores déterminée par leur structure permet aussi d'adapter les cavités à leur usage visé, par exemple en synthétisant des pores avec une largeur parfaitement adaptée pour le stockage d'un gaz particulier.^[6, 22] Elle donne aussi parfois lieu à des profils d'adsorption très particulier, qui seront discutés plus loin. Toutes ces propriétés inédites obligent une révision des modèles d'adsorption existants, qui ont été conçus pour les charbons activés et les zéolites. Ces points seront discutés plus longuement au chapitre 4.

2.1.3 Flexibilité

Les nanoréseaux métallo-organiques de troisième génération ont la particularité d'exhiber une certaine flexibilité. Ils présentent une propension à adapter leur structure en fonction du type et de la géométrie de la molécule pénétrant à l'intérieur de leur cavité. Cette propriété qui semble entrer en contradiction avec la robustesse nécessaire pour maintenir le vide à l'intérieur des cavités est caractéristique des MOFs. La flexibilité se manifeste sous diverses formes : extension, rotation, respiration...^[23] Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liens, des rotations de liens, des glissements, etc.^[6] Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières : transformations cristal à amorphe ou cristal à cristal.

La flexibilité du réseau est habituellement due à une réponse à l'inclusion d'un invité dans les cavités. D'un invité à l'autre, le réseau adapte sa structure à celle de l'invité. Il va sans dire que cette particularité est très intéressante pour des applications comme les capteurs. Durant l'adsorption, il se produit aussi parfois un processus de barrière, où le MOF passe de non-poreux à poreux par un changement de configuration.^[8, 23] Ce processus se produit habituellement à une pression précise,

appelée pression « barrière » ou pression d'ouverture, et donne lieu à une hystérésis en désorption. Cela ouvre la porte à des matériaux qui pourraient adsorber un gaz à haute pression pour ensuite le stocker à plus basse pression, car il serait emprisonné à l'intérieur des cavités. Les changements de conformation face à un stimulus physique, comme la lumière, la chaleur et les champs électrique ou magnétique, ont été rarement observés mais sont anticipés dans un futur proche.^[23]

2.1.4 Autres caractéristiques

Le design ciblé de structures ouvre la porte à plusieurs possibilités qui n'avaient pu être envisagées avec des matériaux plus conventionnels comme les charbons activés ou les zéolites. D'abord, il est possible de prévoir le positionnement de groupes fonctionnels spécifiques ou de sites insaturés sur les piliers des cavités. Les MOFs pourraient donc être synthétisés de façon à favoriser la catalyse de réactions industrielles ou à maximiser les interactions avec des molécules stockées. Par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène, la présence à la fois de parties métalliques et organiques fait miroiter la possibilité de former des liens MOF-hydrogène plus forts que dans les charbons activés mais moins que dans les hydrures métalliques.

Plusieurs MOFs chiraux ont été synthétisés afin de remplir des fonctions de séparation ou de catalyse énantiosélective.^[8] Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque là hors de portée^[6, 8], comme le design d'« enzymes artificielles » ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules.

2.2 Synthèse

2.2.1 Méthodologie

Les nanoréseaux métallo-organiques sont habituellement synthétisés par la réaction des précurseurs des parties devant le constituer. En général, pour la partie inorganique, on choisit le nitrate ou le chlorure du métal désiré. Pour la partie organique, il s'agit plutôt de la forme acide du ligand ou du ligand lui-même. Par exemple, dans le cas où on voudrait faire un réseau métallo-organique à base d'aluminium (Al^{3+}) et de téréphthalate ($\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2^{2-}$), on pourrait opter pour du nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide téréphthalique ($\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$) :

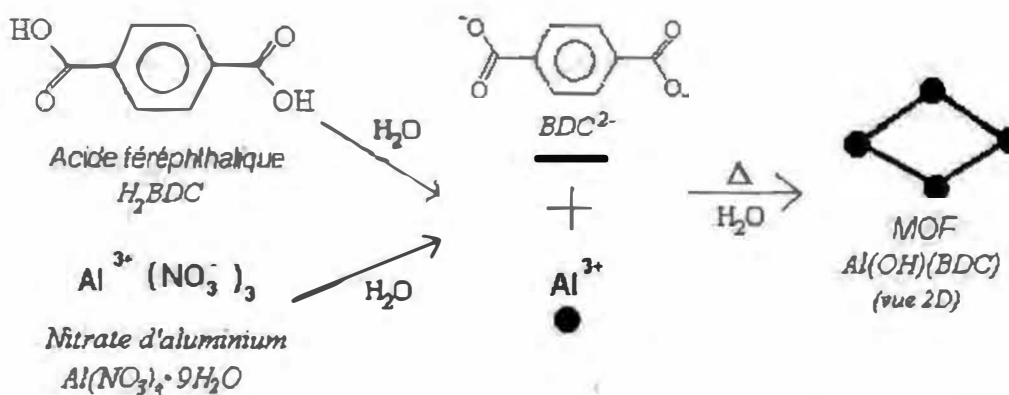


Figure 2.2 Schéma de synthèse d'un nanoréseau métallo-organique à base d'ions d'aluminium Al^{3+} (partie métallique) et de téréphthalate BDC^{2-} (ligand organique)

La synthèse des MOFs est habituellement effectuée de façon solvothermale, c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (jusqu'à 200°C) et haute pression.^[8] Certaines synthèses sont plutôt effectuées à la température de la pièce par diffusion lente d'un deuxième solvant, mais dans ce cas la synthèse peut durer plusieurs semaines.^[8, 17] Cependant, de plus en plus de synthèses sont effectuées en utilisant l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées. Les solvants aqueux ont l'avantage d'être moins coûteux, mais surtout d'amener moins de

produits secondaires. En effet, dans les solvants organiques, le moindre changement des conditions de solubilité des deux précurseurs, de la polarité du solvant, de la force ionique du médium, de la température ou de la pression peut changer le produit obtenu.^[12] Si cette situation occasionne des problèmes de reproductibilité, elle permet néanmoins d'obtenir une très grande variété de produits. Récemment, une synthèse de MOF par voie électrochimique a aussi été proposée.^[22] Ce type de synthèse offrirait les avantages de créer des MOFs avec moins de défauts et de ne pas laisser de résidus de contre-ion comme les nitrates. Finalement, quelques analogues de nanoréseaux ont été préparés par synthèse mécano-chimique^[24], cependant à notre connaissance aucun n'a encore démontré de porosité permanente.

Une fois le nanoréseau synthétisé, ses cavités internes sont inévitablement remplies d'un invité. Cet invité peut être constitué de molécules de solvant ou d'un des réactifs de départ. Des analyses thermogravimétriques peuvent être utilisées pour déterminer la température à laquelle l'invité est libéré sans altérer la stabilité de la structure. L'activation de la structure est souvent effectuée par chauffage pour évaporer l'invité, mais dans certaines situations il est préférable d'échanger préalablement l'invité avec un autre plus volatil afin d'utiliser des températures moins élevées. Cette étape d'activation est cruciale pour l'obtention de la surface spécifique maximale du MOF.^[25] Elle doit donc être optimisée et reproduite avec rigueur.

La haute cristallinité des MOFs rend possible leur analyse structurale par diffraction des rayons X, soit sur monocristal ou sur poudre. Leur identification est presque toujours effectuée de cette façon. En comparant les patrons de diffraction avant et après l'évacuation de l'invité, il est possible de s'assurer que la structure ne s'est pas effondrée. La porosité résultante peut ensuite être caractérisée par divers procédés, dont l'adsorption d'azote ou d'argon.

2.2.2 Principes de synthèse

La synthèse des MOFs a ceci de particulier que leur insolubilité dans les solvants, quels qu'ils soient, oblige la présence d'une seule étape. Il est donc crucial de bien choisir les précurseurs de façon à ce qu'ils contiennent déjà tous les attributs nécessaires à l'assemblage de la structure voulue. On nomme ce type de synthèse la « synthèse réticulaire ».^[11] Elle se base sur la chimie donneur-accepteur, aussi appelée chimie de coordination. C'est dans ce type de chimie que se forment les liens métalliques de coordination décrits plus haut.^[16]

La synthèse réticulaire trouve ses fondements dans les travaux de Hoskins et Robson.^[9] Les ions métalliques entourés de ligands adoptent souvent des géométries de coordination qui dépendent de la géométrie intrinsèque des couches électroniques de valence. Par exemple, les géométries tétraédriques et octaédriques sont fréquemment observées chez les métaux de transition. En reliant entre elles ces unités de base par des ligands rigides, Hoskins et Robson ont prouvé qu'il était possible de développer des réseaux selon des topologies anticipées. Suite à ces résultats, plusieurs MOFs ont été synthétisés, la plupart étant de première génération, donc non poreux. L'équipe de Yaghi a poussé plus loin cette approche afin de faire le design de réseaux à la fois stables et poreux.^[10, 11] Leur concept se fonde sur l'utilisation d'unités de construction secondaires, SBU pour *secondary building units*. Ces unités consistent en l'utilisation de ligands bidentés, aussi appelés chélates, pour former une géométrie fixe et solide autour du métal. Par exemple, sur la figure 2.3, chaque ion de zinc (A, B : sphère violette) adopte une structure tétraédrique qui est stabilisée par les liaisons avec l'oxygène central et avec la chélation O-C-O des dicarboxylates (B). Cette unité de construction (SBU) a une forme globale d'octaèdre si on relie les différents atomes de carbone (B, C : sphères grises). Les SBU sont reliés entre eux par le reste du ligand, en l'occurrence les cycles benzéniques (A, D : liens jaunes), pour former une structure globale cubique (D).

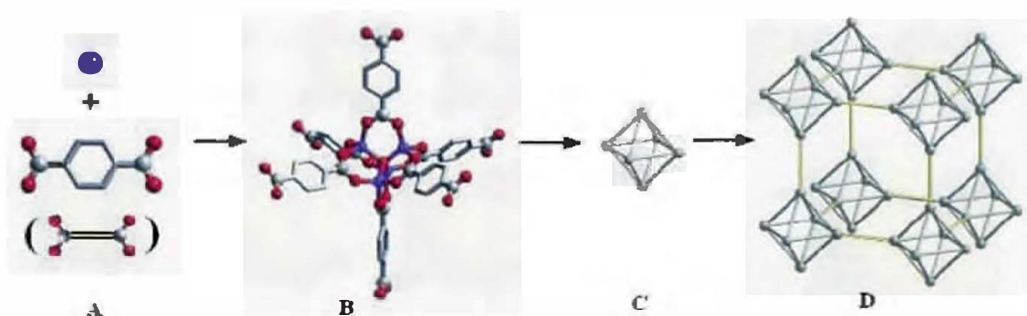


Figure 2.3 Modèle SBU appliqué au IRMOF-1 : unités de base (A), SBU (B), forme globale du SBU (C) et nanoréseau ainsi formé (D), où les atomes de carbone sont gris, ceux d'oxygène rouges, ceux de zinc violets et les cycles benzéniques sont schématisés par des liens jaunes (A, D)

L'utilisation d'un SBU, qui est plus rigide qu'un métal seul, empêche la structure de bouger et donc de s'effondrer sous le vide. Elle permet aussi une meilleure prédiction de la structure cristalline finale. En effet, le plus souvent, le réseau adopte par défaut les géométries les plus simples selon la connectivité des nœuds, à moins que les parties constituantes contiennent des informations contraires qui forcent l'adoption d'une autre topologie. Mais surtout, la synthèse réticulaire est intéressante par le fait qu'on peut changer presque à volonté le ligand ou le métal de départ pour obtenir des composés seulement un peu différents. Par exemple, Yaghi a formé une série de composés appelés IRMOFs, pour MOFs isoréticulaires. Ils sont tous basés sur le même SBU : l'unité tétraédrique Zn_4O entourée de 6 carboxylates présentée à la figure précédente. Ce SBU est réutilisé avec des ligands de plus en plus longs pour former une série de MOFs tous cubiques^[18] :

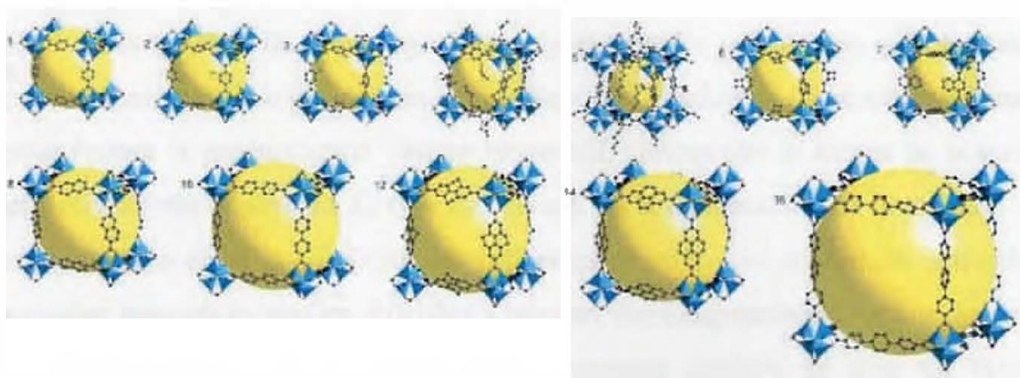


Figure 2.4 Une synthèse réticulaire réussie: les MOFs isoréticulaires IRMOF-1 à IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14 et IRMOF-16⁽¹⁸⁾

Ces résultats ouvrent la porte à la comparaison entre plusieurs matériaux très proches dans le but de comprendre l'influence de différents facteurs sur l'adsorption d'hydrogène. En connaissant les facteurs les plus favorables, il serait alors possible de faire le design de molécules ayant une adsorption optimale.

Parallèlement à cette approche, plusieurs équipes ont développé des modèles de synthèse basés sur les matériaux inorganiques déjà connus. L'un des plus intéressants est celui avancé par Férey et ses prédécesseurs.^[26] Il consiste à se baser sur la géométrie entourant le métal et sur les connectivités possibles afin de modéliser toutes les structures qui pourraient émerger de l'agencement de ligands et d'ions choisis. Cette simulation tient compte de la stabilité prévue pour les structures trouvées afin d'évaluer si elles sont probables ou seulement virtuelles. Les essais réalisés avec cette méthode ont permis de prédire des structures déjà existantes, auxquelles s'ajoutent des structures potentielles. Certaines d'entre elles ont pu être synthétisées avec succès^[27], prouvant les immenses possibilités offertes par la simulation. Le développement futur de ces méthodes de design synthétique amènera probablement la multiplication et la complexification des structures de MOFs, ouvrant la porte à tout un nouveau champ de la chimie inorganique.

Les modèles de design synthétique prévoient les précurseurs qu'il faut utiliser pour obtenir la topologie désirée. Cependant, les conditions de réaction nécessaires pour former le produit voulu varient largement, surtout que le succès de la synthèse est souvent très dépendant du type de solvant, de la température, de la pression, de la concentration et de la solubilité des différents réactifs. Les conditions optimales de synthèse peuvent se révéler difficiles à trouver, voire impossibles. Parfois, à cause de facteurs cinétiques ou thermodynamiques, certains produits ne sont pas favorisés alors qu'ils avaient été prédits par le design. En effet, malgré ces développements récents, la chimie des métaux de transition et des terres rares reste encore exploratoire.

2.3 Propriétés d'adsorption

2.3.1 Revue des nanoréseaux testés pour l'hydrogène

Chaque année, d'innombrables nouveaux nanoréseaux métallo-organiques sont synthétisés, mais peu d'entre eux ont été testés en adsorption d'hydrogène. Ceux-ci ont récemment fait l'objet d'une revue.^[28] Cependant, pour plus de clarté et afin d'y ajouter les plus récents exemples, une revue de tous ces MOFs testés pour l'hydrogène est présentée au tableau 2.1, en ordre décroissant d'adsorption.

Parmi ces matériaux, celui qui a le plus retenu l'attention est le $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, souvent appelé MOF-5 ou IRMOF-1 dans la littérature. Il est le premier sur lequel l'adsorption d'hydrogène a été démontrée.^[51] Au fil des publications, beaucoup de données contradictoires ont été publiées à son sujet. Puisque ce matériau sera étudié pendant ce projet, à fins de comparaison le tableau 2.2 met en perspective les résultats les plus récents obtenus par divers groupes à différentes températures et pressions.

Tableau 2.1 Sommaire de l'adsorption d'hydrogène dans les MOFs

Matériau ^[a]	Adsorption d'hydrogène (% m/m)	Conditions ^[b]	Surface spécifique apparente (m ² /g) ^[c]	Référence
Zn ₄ O(BTB) ₂ (MOF-177)	7,5	77 K, 70 bar, V	5640	[29]
Zn ₄ O(TTDC) ₃ (IRMOF-20)	6,7	77 K, 80 bar, V	4590	[29]
Zn ₄ O(BDC) ₃ (MOF-5)	5,1	77 K, 50 bar, V	4170	[29, 30]
Zn ₄ O(CBBDC) ₃ (IRMOF-6)	4,9	77 K, 35 bar, V	3300	[29]
Al(OH)(BDC) (MIL-53(Al))	3,8	77 K, 16 bar, V	1140 ^[d] , 1590	[31]
Cu ₃ (BTC) ₂	3,6	77 K, 50 bar, V	1154 ^[d]	[30]
Zn ₄ O(NDC) ₃ (IRMOF-8)	3,6	77 K, 20 atm, V	1818	[32]
Zn ₄ O(HPDC) ₃ (IRMOF-11)	3,5	77 K, 50 bar, V	2340	[29]
Cu ₂ (BTC) _{4/3} (HKUST-1)	3,2	77 K, 80 bar, V	2260	[29]
Cr(OH)(BDC) (MIL-53(Cr))	3,1	77 K, 16 bar, V	1100 ^[d] , >1500	[31]
Cu ₂ (BPTC) (MOF-505)	2,47	77 K, 750 torr, G	1830	[25]
Zn ₂ (DHBDC) (MOF-74)	2,3	77 K, 25 bar, V	1070	[29]
Zn ₂ (BDC)(tmbdc)(dabco)	2,08	78 K, 1 atm, V	1100 ^[d] , 1670	[33]
Zn ₂ (BDC) ₂ (dabco)	2,01	78 K, 1 atm, V	1450 ^[d] , 2090	[33, 34]
Co ₃ (bpdc) ₃ bpy	1,98	77 K, 1 atm, V	922 ^[d] (Ar)	[35]
Cu ₃ (TATB) ₂ (H ₂ O) ₃	1,9	77 K, 760 torr, V	3800	[36]
Zn ₂ (tmbdc) ₂ (dabco)	1,85	78 K, 1 atm, V	920 ^[d] , 1400, V	[33]
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,8	77 K, 890 torr, V	730 ^[d]	[37]
Ni ₂ (dhtp)	1,8	77 K, 70 bar, G	1083	[38]
Zn ₂ (tfbdc) ₂ (dabco)	1,78	78 K, 1 atm, V	1070 ^[d] , 1610	[33]
Zn ₃ (bpdc) ₃ bpy	1,74	77 K, 1 atm, V	792 ^[d] (Ar)	[35]
Zn ₄ O(PBDC) ₃ (IRMOF-13)	1,73	77 K, 1 atm, G	1551 ^[d] , 2100	[39]
Zn ₂ (NDC) ₂ (dabco)	1,70	78 K, 1 atm, V	1000 ^[d] , 1450	[33]
Zn ₂ (tmbdc) ₂ (bpy)	1,68	78 K, 1 atm, V	1120 ^[d] , 1740	[33]
Mn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,6	77 K, 890 torr, V	870 ^[d]	[37]
Sc ₂ (BDC) ₃	1,5	77 K, 510 torr, V	721 ^[d]	[40]
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,5	77 K, 890 torr, V	800 ^[d]	[37]
Zn ₄ O(ABDC) ₃ (IRMOF-3)	1,42	77 K, 1 atm, G	2446 ^[d] , 3062	[39]
Fe ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,4	77 K, 890 torr, V	770 ^[d]	[37]
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,4	77 K, 890 torr, V	560 ^[d]	[37]
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	1,4	77 K, 890 torr, V	720 ^[d]	[37]
MIL-100	1,35	77 K, 760 torr, V	1706 ^[d]	[41]
Pd(2-pymo) ₂	1,29	77 K, 900 torr, V	600 ^[d]	[42]
Zn ₄ O(BrBDC) ₃ (IRMOF-2)	1,21	77 K, 1 atm, G	1722 ^[d] , 2544	[39]
Zn ₄ O(BPDC) ₃ (IRMOF-9)	1,17	77 K, 1 atm, G	1904 ^[d] , 2613	[39]
Ni(cyclam)(bpydc)	1,1	77 K, 1 atm, V	817	[43]
Mn(HCO ₂) ₂	0,99	77 K, 760 torr, V	280 (CO ₂ , N ₂ non ads.)	[41, 44]
Zn ₄ O(TMBDC) ₃ (IRMOF-18)	0,89	77 K, 1 atm, G, V	1501	[45]
Cu(2-pymo) ₂	0,86	77 K, 900 torr, V	350 ^[d]	[42]
Rh(II) ₂ (bza) ₄ (pyz)	0,81	77 K, 1 atm, V	-	[46]
Ni ₂ (bipy) ₃ (NO ₃) ₄ -par	0,8	77 K, 1 bar, G	-	[47]

Matériau ^[a] (suite)	Adsorption d'hydrogène (% m/m)	Conditions ^[b]	Surface spécifique apparente (m ² /g) ^[c]	Référence
Ni ₂₀ (glu) ₂₀ (H ₂ O) ₈ (MIL-77)	0,76	77 K, 760 torr, V	313 ^[d]	[41]
Ni ₂ (bipy) ₃ (NO ₃) ₄ -perp	0,7	77 K, 1 bar, G	-	[47]
Ni ₃ (btc) ₂ (3-pic) ₆ (pd) ₃	0,6	77 K, 1 bar, G	-	[47]
IRMOP-51	0,57	77 K, 575 torr	480 ^[d]	[48]
Mg ₃ (NDC) ₃	0,46	77 K, 880 torr, V	Pas d'adsorption N ₂	[49]
Cu(hfipbb)(H ₂ hfipbb) _{0,5}	0,23	77 K, 1 atm, V	-	[50]
Ni(ox)(bipy)	0,16	77 K, 1 atm, V	-	[50]
Co(ox)(bipy)	0,10	77 K, 1 atm, V	-	[50]

[a] Acronymes : BTB=1,3,5-benzènetribenzoate, TTDC=thiéno-[3,2-b]thiophène-2,5-dicarboxylate, BDC=1,4-benzènedicarboxylate (ou téréphthalate), CBBDC=1,2-dihydrocyclobutylbenzène-3,6-dicarboxylate, BTC=benzène-1,3,5-tricarboxylate, NDC=2,6-naphtalènedicarboxylate, HPDC=4,5,9,10-tetrahydropyrène-2,7-dicarboxylate, DHBDC=2,5-dihydroxybenzène-1,4-dicarboxylate, TMBDC=tétraméthylbenzènedicarboxylate, dabco=1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, BPDC=4,4'-biphényldicarboxylate, bipy=4,4'-bipyridine TATB=4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate, dhtp=2,5-dihydroxytéréphthalate, tfbdc=tetrafluorotéréphthalate, PBDC=pyrène-2,7-dicarboxylate, ABDC=2-amino-1,4-benzènedicarboxylate, MIL-100=Cr₃F(H₂O)₃O[C₆H₃-(CO₂)₃]₂, 2-pymo=2-hydroxypyrimidine, BrBDC=2-bromobenzène-1,4-dicarboxylate, cyclam=1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, bza=benzoate, pyz=pyrazine, par=parallèle, glu=glutarate (C₅H₆O₄), perp=perpendiculaire, 3-pic=3-picoline, pd=1,2-propandiol, IRMOP-51=[NH₂(CH₃)₂]₈[Fe₁₂O₄(SO₄)₁₂(BPDC)₆(py)₁₂], py=pyridine, hfipbb=4,4'-(hexafluoroisopropylidène)-bis(benzoate), ox=C₂O₄²⁻ [b] V=méthode volumétrique, G=méthode gravimétrique; [c] sauf indications contraires, la surface exprimée est celle calculée selon le modèle de Langmuir et l'adsorbat utilisé est l'azote; [d] surface spécifique selon le modèle BET

Tableau 2.2 Résultats d'adsorption du MOF-5 selon diverses équipes

Équipe	Surface spécifique Langmuir (m ² /g)	Adsorption d'hydrogène, 77 K, 1 atm (% m/m)	Adsorption d'hydrogène, 77 K, saturation (% m/m)	Adsorption d'hydrogène, 298 K, 20 atm (% m/m)
Rowse, Yaghi ^[5, 29, 45]	4170	1,3 ^[e]	5,1	1,0
Panella, Hirsher ^[30, 51]	3840	-	5,1	0,09
Dailly, Ahn ^[32]	3080	1,3	4,3	0,15
Li, Yang ^[52]	1021	1,28	-	0,04 ^[f]
Kaye, Long ^[37]	3400	1,5	-	-
Pan ^[33]	-	-	-	0,7

[e] Ce nouveau résultat vient corriger le premier, qui établissait l'adsorption à 4,5%

[f] Selon l'article, cette capacité peut être multipliée par 3,3 (1,32% à 10 MPa) par broyage du MOF-5 avec un catalyseur contenant 5% m/m de Pt sur charbon activé

2.3.2 Sites d'adsorption

Peu d'études expérimentales ont été effectuées à ce jour afin de trouver les sites d'adsorption préférentiels de l'hydrogène dans les nanoréseaux métallo-organiques. La plupart d'entre elles se sont intéressées au MOF-5. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour trouver les sites d'adsorption. La diffusion inélastique des neutrons, la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont celles qui ont été répertoriées au cours de cette revue de littérature.

La plupart de ces études arrivent aux mêmes conclusions : l'adsorption dans les nanoréseaux se produit sur des sites très précis et chaque nanoréseau possède plusieurs de ces sites. C'est souvent l'attribution des sites à des positions particulières dans les cavités qui crée plus de controverses. Les résultats de diffraction inélastique des neutrons^[5, 54] démontrent que la position et l'énergie des sites sont différents même lorsqu'il s'agit de MOFs semblables. Moins la symétrie est grande, plus complexes sont les motifs qui ressortent de l'analyse. Les sites d'adsorption les plus énergétiques sont toujours identifiés comme étant ceux près des métaux. Les ligands ne sont pas non plus négligeables, ils ont leurs sites propres et jouent un rôle en affectant la structure et la polarisation des sites métalliques.

Les résultats en diffraction des rayons X^[46, 55, 56] et des neutrons^[57, 58], qu'ils soient sur poudre ou sur monocristal, viennent tous affirmer que les sites les plus favorables se trouvent près des métaux, peu importe le MOF. Par contre, si certains semblent aussi confirmer la présence de sites secondaires associés aux ligands^[56], d'autres ne le font pas.^[58] Les sites particuliers associés à un MOF seraient aussi intrinsèques, c'est-à-dire qu'ils seraient les mêmes peu importe l'adsorbat.^[56, 57] Par contre, dépendamment de la taille de l'adsorbat, ils ne seraient pas tous occupés en même temps, à cause de l'encombrement.^[56] Certains articles relèvent aussi l'émergence de structures particulières d'hydrogène. En effet, la structure en tunnel du $\text{Rh(II)}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})$ incluerait des dimères de dihydrogène^[46], tandis que le MOF-5

deutérisé analysé à haute pression contiendrait des nano-clusters d'hydrogène, où la distance intermoléculaire serait encore plus petite que dans l'hydrogène solide.^[57]

Les spectroscopies Raman^[59] et infrarouge^[60] viennent encore appuyer la présence de divers sites, tout en ajoutant de l'information au niveau de l'énergie de ces sites. Ces résultats viennent infirmer l'hypothèse selon laquelle il pourrait y avoir de la chimisorption. Néanmoins, les interactions entre l'hydrogène et les MOFs seraient plus fortes qu'avec les composés carbonés.^[59, 60]

2.3.3 Modélisation

Beaucoup de simulations ont été effectuées afin de comprendre l'adsorption dans les nanoréseaux métallo-organiques. La plupart utilisent la méthode Monte Carlo Grand Canonique, mais avec des potentiels allant de peu à très élaborés. Toutes ces simulations confirment la présence de plusieurs sites d'adsorptions distincts et plusieurs dérivent de très belles figures de l'emplacement de ces sites.^[57, 60-63] Pour le MOF-5, les articles s'entendent en général pour dire que le site le plus énergétique se trouve entre 3 des 4 atomes de zinc du tétraèdre, près de l'oxygène. Au-delà, les sites supplémentaires sont légèrement différents d'un article à l'autre et il n'y a pas d'accord sur leurs énergies relatives. Par exemple, le modèle développé par Rowsell *et al.*^[56] fait état de sept sites différents, qui ne peuvent pas tous être occupés simultanément :

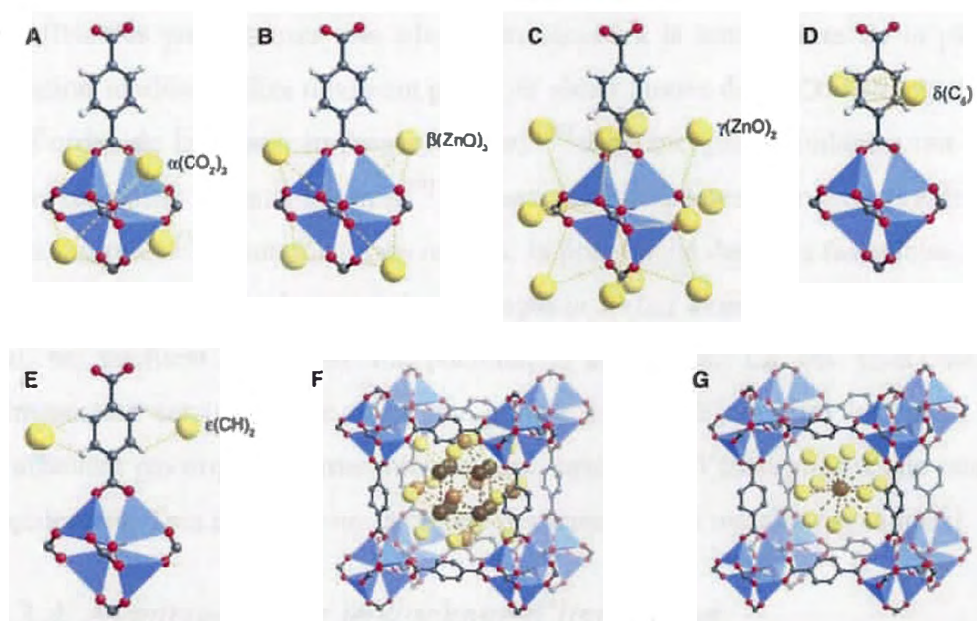


Figure 2.5 Sites d'adsorption dans le MOF-5^[56] à 30 K : 3 sites primaires sur le SBU métallique (A, B, C), 2 sites primaires sur les ligands (D, E) et 3 sites secondaires qui forment les seconde et troisième couches d'adsorption (F : sites oranges et bruns, G : site brun)

D'autres articles s'intéressent plutôt à modéliser les courbes d'adsorption expérimentales de différents adsorbants dans les nanoréseaux. À cet égard, l'article de Garberoglio *et al.*^[64] s'amorce par une revue très complète de ces modélisations. Beaucoup de modèles, quoique imparfaits, se révèlent assez proches des courbes expérimentales, et la plupart de ceux qui n'y adhèrent pas ont vu leurs résultats expérimentaux infirmés par la suite. On y trouve aussi l'explication des formes sigmoïdales souvent observées^[6] à basse pression sur les graphiques logarithmiques. Ces formes sont dues à l'adsorption en plusieurs étapes. À basse pression, les sites métalliques se remplissent peu à peu selon la loi de Henry. Puis, le remplissage des cavités dans une échelle étroite de pression crée une montée rapide en S.^[63] À plus haute pression, l'adsorption ralentit puis la saturation commence à apparaître.^[64]

Les modélisations font toutes mentions d'énergies d'interactions se situant globalement entre 3 et 7 kJ/mol.^[57, 60, 64-67] Selon Garberoglio^[64], ces énergies sont

insuffisantes pour assurer une adsorption élevée à la température de la pièce et à pression modérée. Elles devraient plutôt se situer autour de 10-20 kJ/mol, ce qui est de l'ordre de la liaison hydrogène ligand.^[68] Des énergies semblables ont déjà été observées dans certains zéolites^[69] et dans des phosphates de nickel présentant des sites insaturés.^[70] Toutefois, dans ces cas, la ponctualité des sites favorables amènent leur saturation rapide. Le reste de l'adsorption se fait alors à l'intérieur des cavités, qui ne profitent pas d'un tel potentiel d'adsorption. La clé pour maximiser l'interaction serait donc de créer une grande densité de ces sites insaturés, tout en n'affectant pas trop le volume microporeux, sans lequel l'adsorption totale sature trop rapidement. Tout un défi pour la chimie des nanoréseaux métallo-organiques!

2.3.4 Avantages pour le stockage d'hydrogène

Par la présence de plusieurs sites d'adsorption et par leur haute surface spécifique, les MOFs ou leurs dérivés futurs pourraient permettre de trouver un compromis entre les liens chimiques trop forts des hydrures métalliques et les liens physiques trop faibles de l'adsorption sur carbone. Grâce à la possibilité qu'ils offrent de prédéterminer la structure en contrôlant les précurseurs et les conditions pour la synthèse, les MOFs ouvrent de nouvelles possibilités pour maximiser le stockage de l'hydrogène. La modulation de la longueur des ligands permet de faire des liens entre la taille des pores et l'adsorption d'hydrogène. De même, les MOFs offrent l'occasion de voir l'influence de l'utilisation de différents métaux dans des réseaux semblables. La présence de différents sites d'adsorption permet aussi de comprendre l'importance de chacun d'entre eux dans le processus d'adsorption. Avec toutes ces informations, il serait possible de faire le design de nanoréseaux optimisant le plus possible l'adsorption, avec une taille de pores et des sites spécifiques maximisant les interactions avec l'hydrogène. Un tel type de composé pourrait éventuellement répondre aux objectifs élevés du département américain de l'énergie.

Au-delà de trouver le meilleur nanoréseau métallo-organique pour le stockage, la caractérisation de l'adsorption dans différents MOFs peut amener une meilleure

compréhension des mécanismes d'adsorption, ainsi que des interactions entre l'hydrogène et différentes surfaces. Reliée à des données sur d'autres matériaux microporeux, l'adsorption sur les MOFs pourrait donc aider à développer davantage les théories actuelles d'adsorption et à trouver de nouvelles idées de structures prometteuses pour le stockage ou d'autres applications.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des MOFs

3.1 MOF-5

Le MOF-5, aussi appelé IRMOF-1, a été synthétisé par l'équipe du professeur Yaghi à l'Université du Michigan.^[14] Sa composition, une fois tout invité libéré, est $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, où BDC représente l'anion 1,4-benzènedicarboxylate, $(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)^{2-}$, aussi appelé téréphthalate. La structure en trois dimensions du MOF-5 est présentée à la figure 3.1. On y voit que les cations de zinc (bleus) sont arrangés de façon tétraédrique autour d'un atome d'oxygène (rouge) formant le centre des sommets du réseau. Les clusters de zinc ainsi formés sont reliés entre eux par des ligands téréphthalates. Cette structure cubique peut être légèrement modifiée par la présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau.

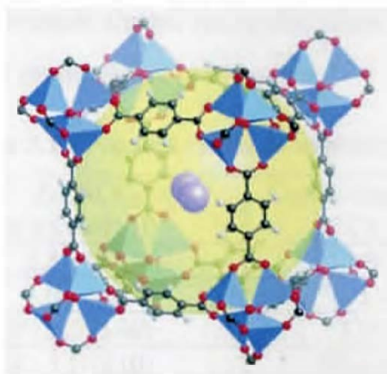


Figure 3.1 Structure du MOF-5^[28], où les atomes de carbone sont noirs, ceux d'oxygène rouges, ceux d'hydrogène blancs, et ceux de zinc bleus. Le jaune représente le vide disponible et le violet, du dihydrogène H_2

3.1.1 Premiers essais de synthèse

Le MOF-5 est habituellement synthétisé dans des conditions solvothermales à partir d'acide téréphthalique (forme diprotonée de BDC) et de nitrate de zinc hexahydraté dans le solvant N,N-diéthylformamide (DEF) :

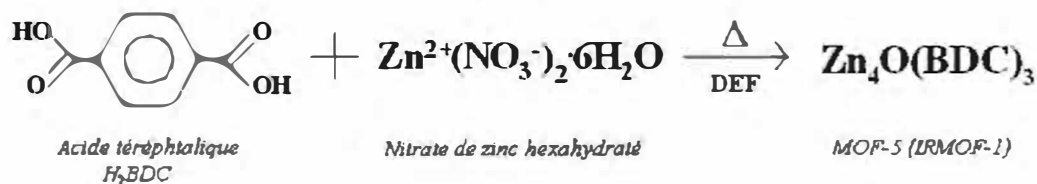


Figure 3.2 Schéma de synthèse du MOF-5

Selon les conditions de réaction, il est possible de former au moins deux autres MOFs à partir des mêmes précurseurs, mais ceux-ci ne présentent pas des caractéristiques aussi intéressantes.

Plusieurs synthèses ont été effectuées avant d'obtenir le MOF-5 avec succès, en se basant sur les différentes données rapportées dans la littérature.^[14, 18, 71, 72] L'imprécision dans la littérature sur les ratios des réactifs et les conditions exactes de réaction ont obligé l'essai de plusieurs méthodes :

Tableau 3.1 Premiers essais de synthèse du MOF-5

Synthèse	H ₂ BDC : Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, ratio en mole·10 ⁻³	Conditions de réaction T (°C), solvant ^[a]	Quantité de produit (g)
1	2,8 : 1,0	50-80°C, DEF	0,030 g
2	4,0 : 3,2	105°C, DEF/CIBz/Et ₃ N	0,031 g
3	4,0 : 3,2 (x40)	125°C, DEF	1,889 g
4	2,8 : 1,0 (x10)	80-100°C, DEF	0,048 g
5	4,0 : 3,3	85°C, DEF	0,456 g
6	1,0 : 3,0	105°C, DEF	0,154 g

[a] DEF = N,N-diéthylformamide, CIBz = chlorobenzène, Et₃N = triéthylamine

De ces essais, seul le dernier a pu être identifié par diffraction des rayons X comme étant du MOF-5 après exposition à l'air, accompagné d'une autre phase. Malheureusement, après exposition à l'air la structure du MOF-5 se trouve irréversiblement modifiée, comme il sera discuté plus loin. Les autres produits étaient tous composés de phases différentes, qui n'ont pu être reliés à aucune structure connue. Le meilleur résultat d'adsorption obtenu a été celui de la première synthèse, avec une surface spécifique (BET) de 272 m²/g et une adsorption de 0,54% m/m

d'hydrogène à 77 K et 1 atm, ce qui est loin des 4170 m²/g (surface de Langmuir) et 1,3% d'hydrogène rapportés dans la littérature (voir tableau 2.1).

À l'occasion d'une collaboration avec le professeur Bobet, de l'Université de Bordeaux, nous avons eu accès à des échantillons synthétisés là-bas, l'un en utilisant l'eau comme solvant, l'autre le N,N-diméthylformamide (DMF). Malgré que le premier ait démontré aux rayons X la présence de MOF-5 exposé à l'air, ces échantillons se sont révélés d'une faible surface spécifique (< 30 m²/g) et adsorbant peu d'hydrogène (< 0,25% *m/m*) à 77 K et 1 atm.

Ces premiers résultats démontrent à quel point la synthèse d'un nanoréseau métallo-organique peut se révéler imprévisible si les conditions ne sont pas parfaitement maîtrisées et contrôlées. Il convient donc d'être très précis sur les termes exacts de la synthèse et de les reproduire à la lettre afin d'obtenir le produit voulu.

3.1.2 Synthèse

Le MOF-5 a été obtenu avec succès selon une méthode synthétique publiée plus récemment^[56] et décrite précisément à l'annexe 1. Le ratio molaire des réactifs est de 2,8 Zn(NO₃)₂·6H₂O : 1,1 HO₂C-(C₆H₄)-CO₂H et le solvant doit être fraîchement distillé. Mais le point le plus crucial de cette synthèse semble être l'échange au chloroforme. Sans celui-ci, les pores du MOF-5 ne peuvent être efficacement évacués du solvant qui y réside. Cet échange peut aussi être réalisé en filtrant au chloroforme, toujours sous argon.^[32] Récemment, un échange avec de l'acétone a aussi été rapporté.^[22, 30] Un autre aspect important concernant la préparation du MOF-5 est que celui-ci doit être constamment protégé du contact avec l'air, plus particulièrement l'humidité. En effet, il a été rapporté que le MOF-5 se transforme de façon irréversible au contact de l'humidité^[73] ou de l'air.^[32] Une explication possible serait une hydrolyse partielle du réseau, où l'eau prendrait la place du ligand BDC à certains endroits, créant un changement structurel visible aux rayons X.^[73]

Le MOF-5 a été synthétisé 2 fois avec succès en utilisant cette méthode pour donner des quantités de 40 et 110 mg, ce qui correspond dans le meilleur cas à un rendement de 78%, basé sur l'acide téréphthalique. Trois autres synthèses ont mis à jour la sensibilité élevée du produit à l'air, puisque le patron de diffraction des rayons X a révélé la présence de MOF-5 mais aussi d'une phase de MOF-5 exposé à l'air.

3.1.3 Caractérisation

Le MOF-5 a été positivement identifié à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre (DRXP). Sur la figure 3.3, on peut voir une analyse Rietveld des résultats de DRXP, qui sont reliés à la structure du MOF-5 telle que déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal^[14] :

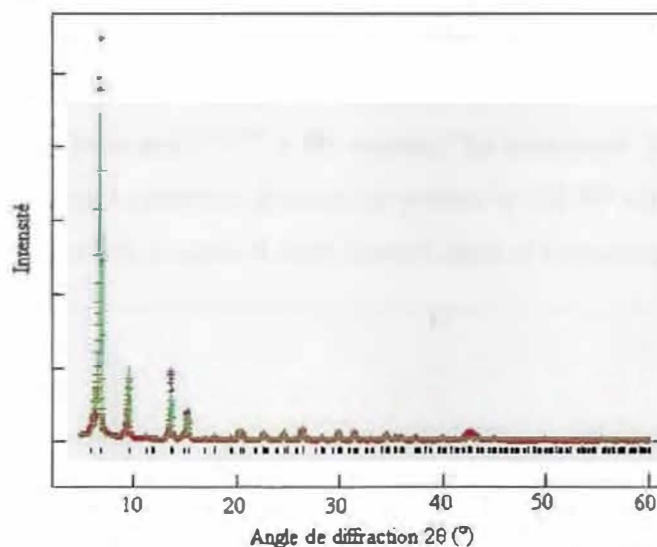


Figure 3.3 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MOF-5 (points rouges) et analyse Rietveld (courbe verte) selon les paramètres monocristallins du MOF-5^[14]

Cette analyse permet une identification positive de MOF-5. Elle est confirmée par l'analyse thermogravimétrique, qui démontre la stabilité du MOF-5 jusqu'à plus de 300°C, tel que rapporté par la littérature^[14] :

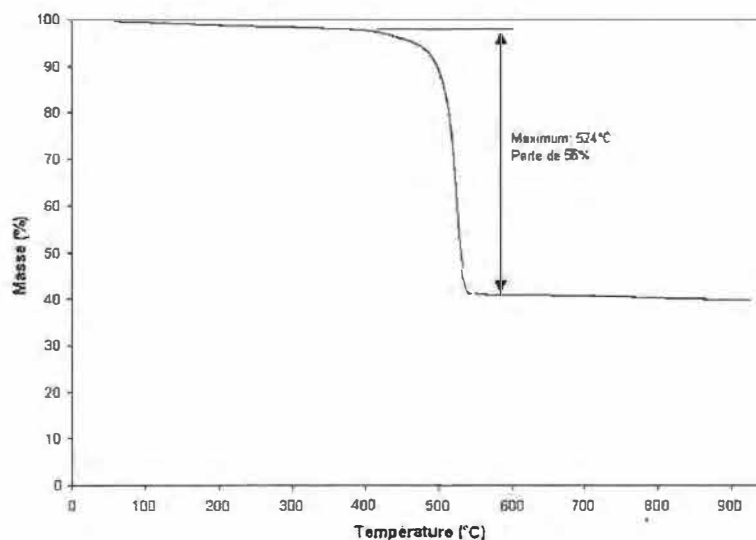


Figure 3.4 Analyse thermogravimétrique du MOF-5 sous azote

Le MOF-5 a été exposé à l'air pendant une journée afin de vérifier sa sensibilité à l'humidité ambiante. Or, une transformation encore plus rapide que celle rapportée dans la littérature^[14, 32] a été relevée. En seulement 24 heures, le MOF-5 s'était complètement hydrolysé, donnant un patron de DRXP complètement différent de celui de la figure 3.3, comme il a été observé dans la littérature^[32] :

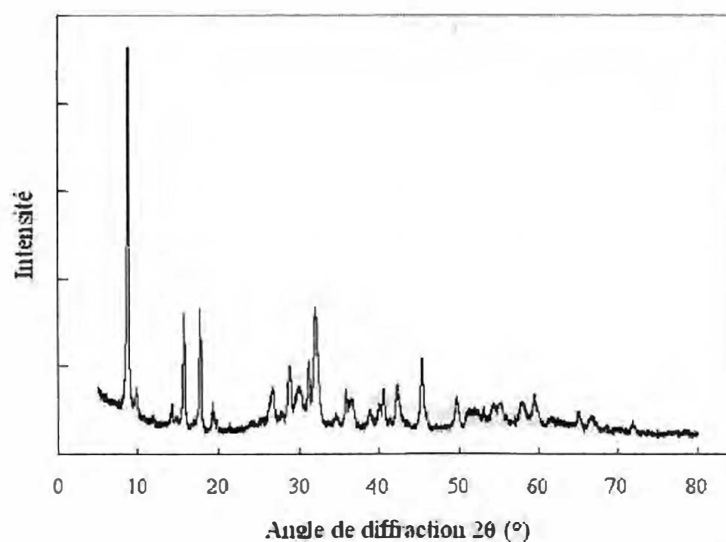


Figure 3.5 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) sur poudre du MOF-5 exposé à l'air

3.2 IRMOF-8

Comme le MOF-5 présentait plusieurs caractéristiques intéressantes, il a été choisi par l'équipe du professeur Yaghi comme base pour produire toute une série de MOFs avec la même structure, mais différant seulement par le ligand.^[18] Cette série, présentée à la figure 2.4, a permis la découverte de plusieurs autres candidats intéressants pour le stockage d'hydrogène, dont IRMOF-8. Dans celui-ci, le ligand 1,4-benzènedicarboxylate (BDC) est remplacé par le 2,6-naphtalènedicarboxylate (NDC). Le produit obtenu a donc la stœchiométrie $Zn_4O(NDC)_3$, avec la même structure cubique que celle du MOF-5.

3.2.1 Premier essai de synthèse

La synthèse de IRMOF-8 s'effectue à partir du précurseur acide 2,6-naphtalènedicarboxylique (H_2NDC) plutôt que H_2BDC . Lors de la première synthèse^[18, 74], décrite à l'annexe 1, un ratio molaire de 1 : 1 de H_2NDC et $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ont été mis en réaction dans du N,N-diéthylformamide (DEF), du chlorobenzène et du triéthylamine. Le produit obtenu a montré une grande similitude avec le IRMOF-8 tel que décrit par la littérature^[72] :

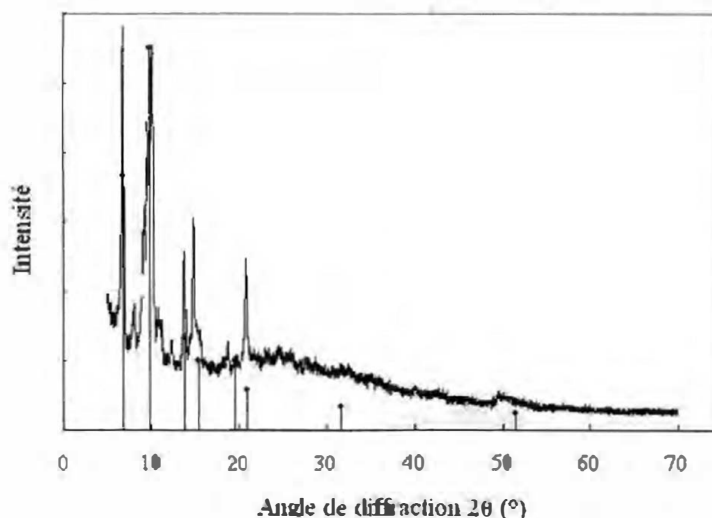


Figure 3.6 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du IRMOF-8 expérimental (patron bleu) et décrit dans la littérature (bâtons noirs)^[72]

Les résultats en adsorption d'hydrogène et d'azote sur cet échantillon sont présentés ici parce que les données à basse pression ne sont pas disponibles. En effet, plutôt que des isothermes complètes, seules les données nécessaires à l'établissement de la courbe BET ont été enregistrées, ce qui ne permet pas la compréhension de l'échantillon selon les différents modèles présentés plus loin. Ces résultats se révèlent intéressants, malgré qu'ils soient légèrement moins élevés que ceux rapportés dans la littérature :

Tableau 3.2 Résultats d'adsorption d'azote et d'hydrogène sur le IRMOF-8

	Surface spécifique, (modèle ^[a]) (m ² /g)	Adsorption d'hydrogène à 77 K et 1 atm (% m/m)
IRMOF-8 de cette étude	1034 (BET)	0.96
IRMOF-8 de Yaghi ^[45]	1466 (Langmuir)	1.50

[a] Ces modèles seront expliqués plus loin

3.2.2 Essais de reproductibilité

Afin de confirmer ces résultats, plusieurs synthèses ont été effectuées pour reproduire le IRMOF-8. L'une a été faite en conservant exactement les mêmes conditions, mais a plutôt mené à la précipitation d'un composé identifié comme étant semblable à $\text{Zn}(\text{NDC})\text{H}_2\text{O}$, un composé non poreux^[75] :

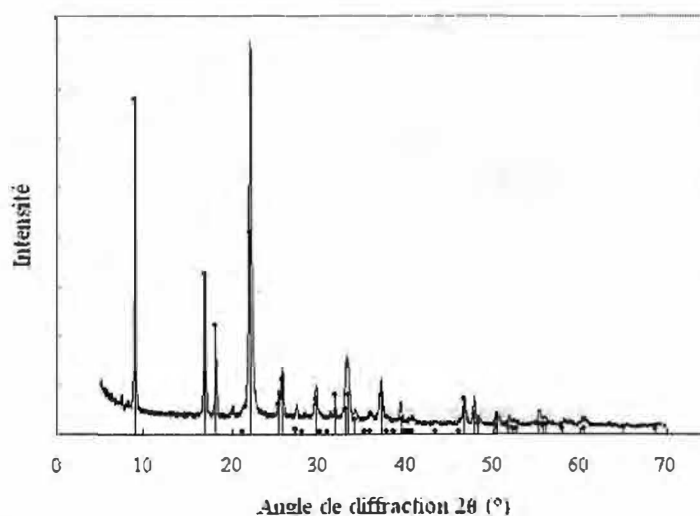


Figure 3.7 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du 2^e essai de synthèse de IRMOF-8 (patron bleu) et du $\text{Zn}(\text{NDC})\text{H}_2\text{O}$ ^[75] (bâtons noirs)

Quatre autres synthèses ont été effectuées selon différents protocoles.^[18, 72, 74] Toutes ont conduit à des produits non identifiés, à des produits semblables à $\text{Zn}(\text{NDC})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou à de trop petites quantités pour permettre l'identification. Des résultats publiés récemment^[32] permettent de croire qu'à l'aide d'une synthèse davantage semblable à celle du MOF-5 il est possible d'obtenir du IRMOF-8 de façon plus reproductible. Dans ce cas comme dans celui du MOF-5, l'échange au chloroforme semble être une étape cruciale pour obtenir la porosité désirée.

3.3 MIL-53(Al)

Un autre nanoréseau qui a soulevé notre intérêt est le MIL-53(Al), qui présente la stoechiométrie $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$ ^[31, 76] et où MIL signifie Matériau de l'Institut Lavoisier (France). Même si ce nanoréseau est formé à partir du même précurseur que MOF-5, soit l'acide téréphthalique H_2BDC , et en remplaçant le nitrate de zinc par le nitrate d'aluminium, sa structure est relativement différente. La stoechiométrie métal : BDC est de 1 : 1 plutôt que 4 : 3, et la structure est orthorhombique plutôt que cubique. L'un des grands avantages de MIL-53 est que sa synthèse s'effectue dans l'eau, et qu'elle démontre une excellente reproductibilité. Après sa synthèse, le MIL-53 comprend à l'intérieur de ses cavités un des produits de départ, l'acide téréphthalique, ce qui donne la stoechiométrie $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})\cdot(\text{H}_2\text{BDC})_{0,70}$, ainsi qu'on peut le voir à la figure 3.8a :

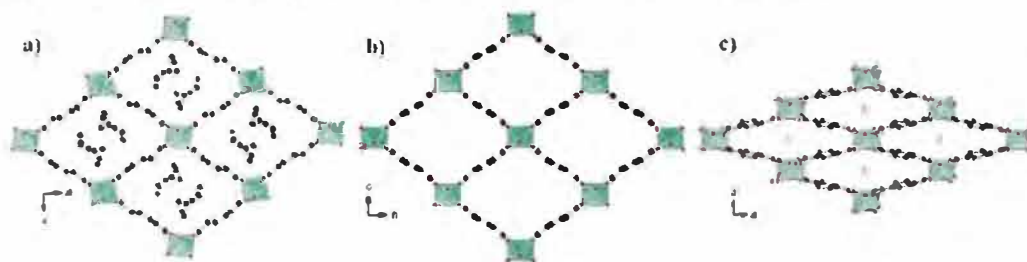


Figure 3.8 MIL-53(Al)^[76], structure bidimensionnelle a) avant évacuation, b) après évacuation, c) après réadsorption d'eau, où les atomes d'aluminium sont verts, ceux d'oxygène rouges, ceux de carbone noirs et ceux d'hydrogène blancs

Une fois cet invité évacué, on obtient la structure vide du $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$, où chacun des coins est composé d'aluminium, reliés entre eux par le ligand téréphtalate (BDC), tel qu'on peut le voir sur la figure 3.8b. Les plans ainsi formés se superposent par la présence des ligands OH, qui relient les atomes d'aluminium de chaque plan.

Le MIL-53(Al) a aussi la particularité de présenter un phénomène de « respiration », c'est-à-dire que sa structure s'adapte en fonction de l'invité à l'intérieur. Ainsi, lorsqu'il est exposé à l'air, il adsorbe facilement une molécule d'eau pour donner la stoechiométrie $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Ce faisant, sa cavité se resserre autour de la molécule d'eau, faisant passer les paramètres de maille de la cavité de $16,675 \times 12,813 \text{ \AA}^2$ à $19,513 \times 7,612 \text{ \AA}^2$. Ce phénomène est illustré aux figures 3.8b et 3.8c.

3.3.1 Synthèse et caractérisation

Le MIL-53(Al), ou $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$, a été synthétisé selon la littérature^[76] en mettant en réaction du nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de l'acide téréphtalique H_2BDC dans de l'eau distillée (voir détails en annexe). Le composé obtenu correspond bien à celui décrit dans la littérature, tel qu'on peut le voir sur le patron de diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) :

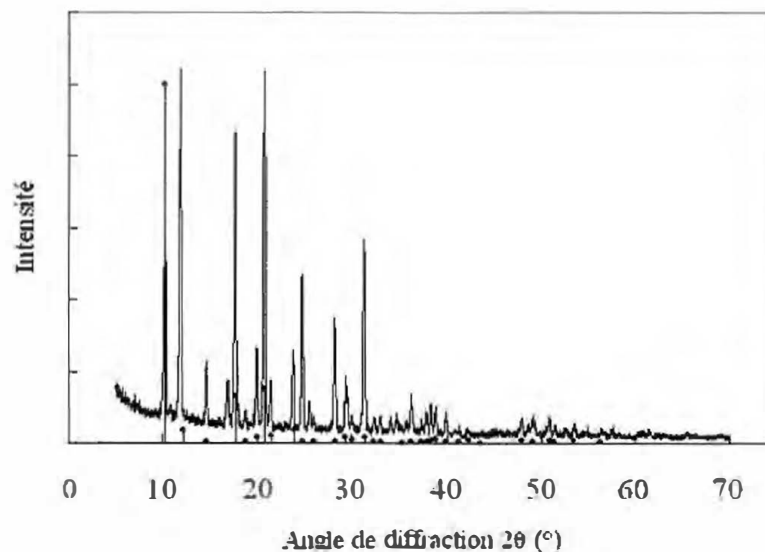


Figure 3.9 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du MIL-53(Al) non évacué (patron bleu) et du $\text{Al(OH)(BDC)} \cdot 0,70 \text{H}_2\text{BDC}$ ^[76] (bâtons noirs)

On peut voir par l'analyse thermogravimétrique (TGA) présentée à la figure 3.10 que l'invité H_2BDC quitte la cavité entre 250 et 400°C. Il est bien présent dans la stœchiométrie $\text{Al(OH)(BDC)} : 0,70\text{H}_2\text{BDC}$ décrite dans la littérature^[76] : 35,7%, par rapport à 35,8% théoriquement. La décomposition du réseau se produit de 500°C à 600°C pour donner Al_2O_3 , tel qu'analysé par diffraction des rayons X sur poudre.

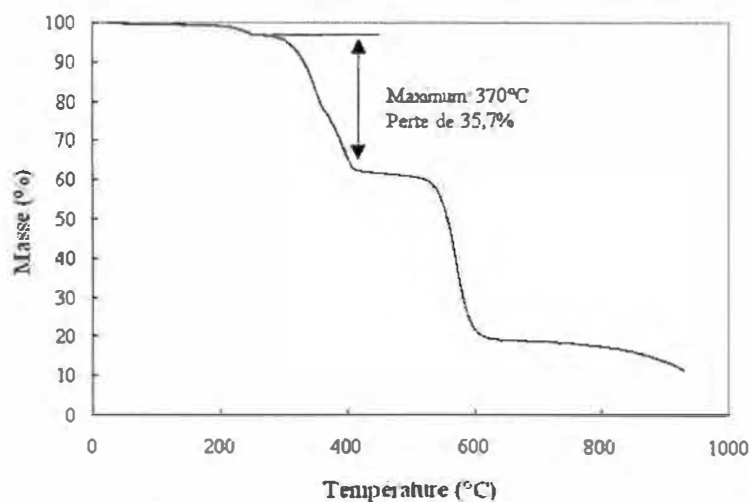


Figure 3.10 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Al) non évacué

La synthèse de ce composé s'est révélée parfaitement reproductible, donnant des rendements variant entre 88 et 91%. La pureté de ces produits, telle que vue par les rayons X et le TGA, s'est révélée équivalente dans tous les cas.

Deux synthèses de MIL-53(Al) deutéré ont été effectuées à partir d'acide téréphtalique deutéré ($\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{CO}_2\text{H}$) et de nitrate d'aluminium nonahydraté, dans les mêmes proportions molaires mais en utilisant l'eau lourde D_2O comme solvant. La structure obtenue aux rayons X s'avère semblable, ainsi que le TGA.

3.3.2 Évacuation de l'invité

Le chauffage à 335°C , tel que proposé dans la littérature, s'est révélé insuffisant pour libérer complètement l'invité H_2BDC , menant plutôt à des composés intermédiaires. Cette procédure a donc été remplacée par un chauffage sous courant d'air à 370°C pendant 3 ou 4 jours, le temps variant selon la quantité de produit à évacuer. Il y a probablement eu obtention de la structure vide de $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$, mais celle-ci se remplit aussitôt d'eau pour donner $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})\cdot\text{H}_2\text{O}$. En effet, la structure observée après évacuation a toujours été celle du $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})\cdot\text{H}_2\text{O}$, tel que confirmé en faisant l'analyse Rietveld du patron de DRXP du MIL-53(Al) non évacué par rapport à la structure attendue^[76] :

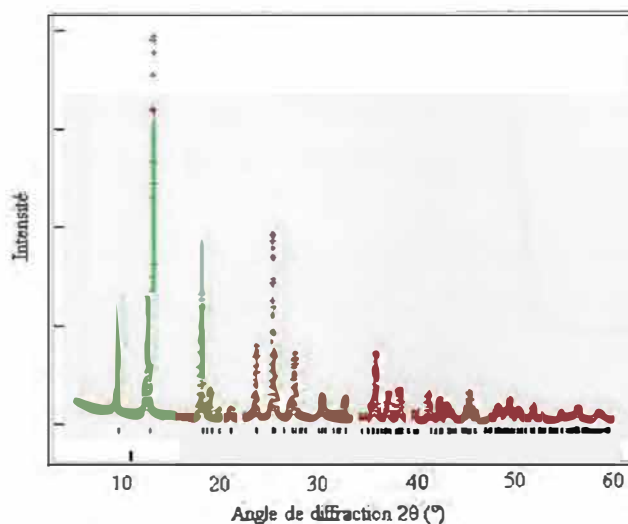


Figure 3.11 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du MIL-53(Al) évacué (points rouges) et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du $\text{Al(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$ ^[76] (courbe verte)

Cette obtention de $\text{Al(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$ a aussi été confirmée par analyse thermogravimétrique (TGA), où la perte initiale de H_2O se situe entre 0 et 0,76 H_2O par Al(OH)(BDC) pour les différents échantillons. Cela tend à prouver que même une infime quantité d'eau dans le réseau suffit pour transformer la structure de Al(OH)(BDC) en celle de $\text{Al(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$. Tel qu'on peut le voir à la figure 3.12, il n'y a plus la présence de H_2BDC dans le réseau :

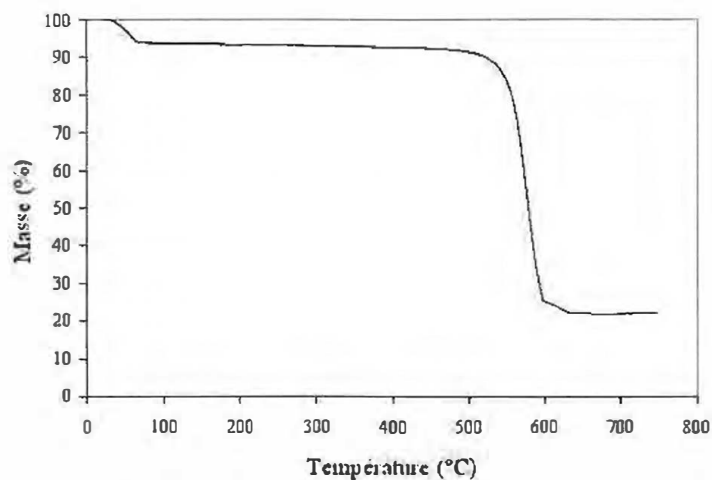


Figure 3.12 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Al) évacué

Lorsque le chauffage a été prolongé au-delà de 3 jours pour de petites quantités de MIL-53(Al), la formation d'une autre phase a parfois été observée, ainsi qu'on peut le voir à la figure 3.13. Cette autre phase n'a pu être identifiée, mais sa présence s'estompe, voire vient à disparaître après un certain temps suivant le chauffage. Elle ne semble pas avoir un effet direct sur les résultats d'adsorption.

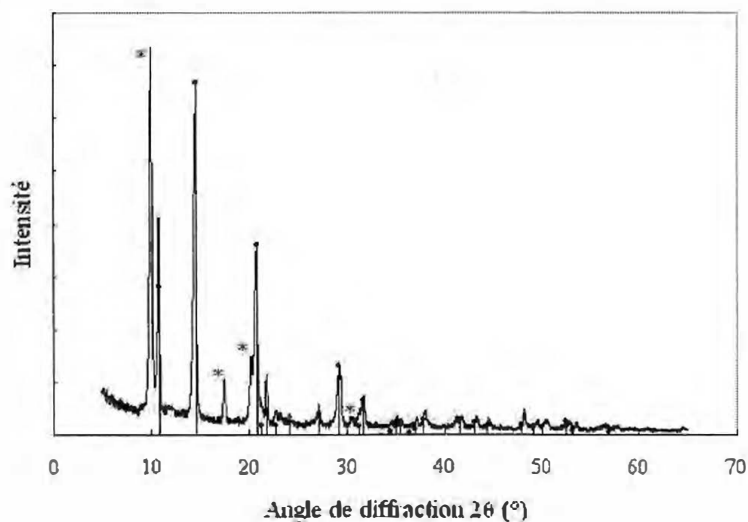


Figure 3.13 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) de MIL-53(Al) après évacuation (patron bleu), avec présence de Al(OH)(BDC) évacué (bâtons noirs) et d'une seconde phase (marquée d'étoiles rouges)

Afin d'optimiser les résultats d'adsorption d'azote et d'hydrogène avec ce composé, il importe de le dégazer à une température de 300°C. Des résultats jusqu'à 50% inférieurs ont été observés sur des échantillons dégazés à 200°C.

Pour ce qui est des échantillons deutérés, la structure aux rayons X du MIL-53(Al) évacué à 370°C s'est avérée être celle du Al(OH)(BDC) vide tel que décrit dans la littérature, et non celle du $\text{Al(OH)(BDC)} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il semblerait donc que la présence de deutérium plutôt que d'hydrogène diminue soit l'adsorption d'eau, soit l'influence de cette eau sur la structure du nanoréseau.

3.4 MIL-53(Cr)

Le MIL-53(Cr) a une structure presque identique à celle du MIL-53(Al) (figure 3.8), où chacun des atomes d'aluminium a été remplacé par un atome de chrome. Le changement d'un atome à l'autre n'affecte que peu les paramètres de maille et l'emplacement des atomes dans la structure. Le même phénomène de « respiration » est observé selon l'invité présent à l'intérieur des cavités.

3.4.1 Synthèse et caractérisation

Le MIL-53(Cr), ou Cr(OH)(BDC) , a été synthétisé de façon hydrothermale^[77] par la réaction du nitrate de chrome nonahydraté $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec l'acide téréphtalique H_2BDC dans l'eau distillée, en présence d'acide fluorhydrique HF (détails en annexe). La poudre verte obtenue s'est révélée différente du $\text{Cr(OH)(BDC)} \cdot \{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0.75}$ pourpre décrit dans la littérature.^[77, 78] Son patron de diffraction correspond plutôt à celui du $\text{Cr(OH)(BDC)} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

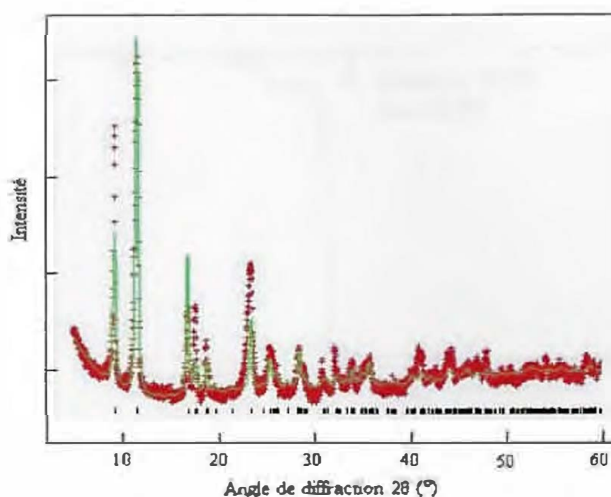


Figure 3.14 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) non évacué (points rouges) et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du $\text{Cr(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$ ^[78] (courbe verte)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) du produit, présentée à la figure suivante, démontre la présence d'une quantité d'acide téréphthalique H_2BDC dans les pores inférieure à celle attendue. En effet, cette perte de masse de 6,4% à la température de 315°C correspond à la présence de 0,1 H_2BDC par cellule unitaire, plutôt que 0,75 comme rapporté dans la littérature.^[78] Néanmoins, la seconde perte de masse, vers 400°C, peut être reliée sans équivoque au départ du téréphthalate dans le réseau, ce qui mène à la formation de l'oxyde Cr_2O_3 . Le composé obtenu est donc probablement de stoechiométrie $\text{Cr(OH)(BDC)·}\{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0,1}$, où la structure est presque identique à celle du $\text{Cr(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$. Un raffinement selon l'analyse Rietveld a permis de trouver des paramètres de maille où $a = 19.80(1)$, $b = 8.319(4)$, $c = 6.827(3)$ et $\beta = 106.27(9)$. Comparée à celle du $\text{Cr(OH)(BDC)·H}_2\text{O}$, où $a = 19,685(4)$, $b = 7,849(1)$, $c = 6,782(1)$ et $\beta = 104,90(2)$, la cellule unitaire du $\text{Cr(OH)(BDC)·}\{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0,1}$ synthétisé ici a subi une expansion, ce qui est probablement dû à la présence d'un plus gros invité dans les cavités. Comme ce nouveau composé contient moins d'acide téréphthalique résiduel que $\text{Cr(OH)(BDC)·}\{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0,75}$, il pourrait se révéler plus aisé à évacuer.

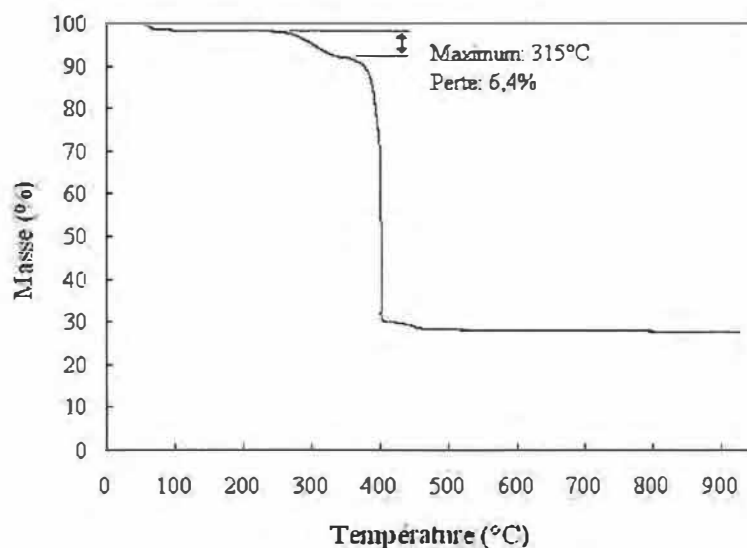


Figure 3.15 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53 non évacué

Comme dans le cas du MIL-53(Al), des synthèses de MIL-53(Cr) deutéré ont été effectuées en remplaçant simplement l'acide téréphtalique par sa version deutérée et l'eau par du D₂O. Les structures du MIL-53(Cr) deutéré avant et après évacuation se sont révélées semblables à celles du produit non deutéré, tant par diffraction des rayons X que par analyse thermogravimétrique.

3.4.2 Évacuation de l'invité

L'évacuation de l'acide téréphtalique présent dans les pores peut s'effectuer par un chauffage sous air à 300°C pendant 30 heures.^[77, 78] Néanmoins, comme on peut le voir à la figure 3.15, la température de décomposition du réseau est très proche de celle du chauffage proposé, ce qui amène parfois la présence de Cr₂O₃ suite au chauffage. Pour éviter ce problème, il est possible d'échanger le MIL-53(Cr) non évacué avec du N,N-diéthylformamide (DMF).^[79] La poudre vert-jaunâtre résultante présente le patron de diffraction suivant:

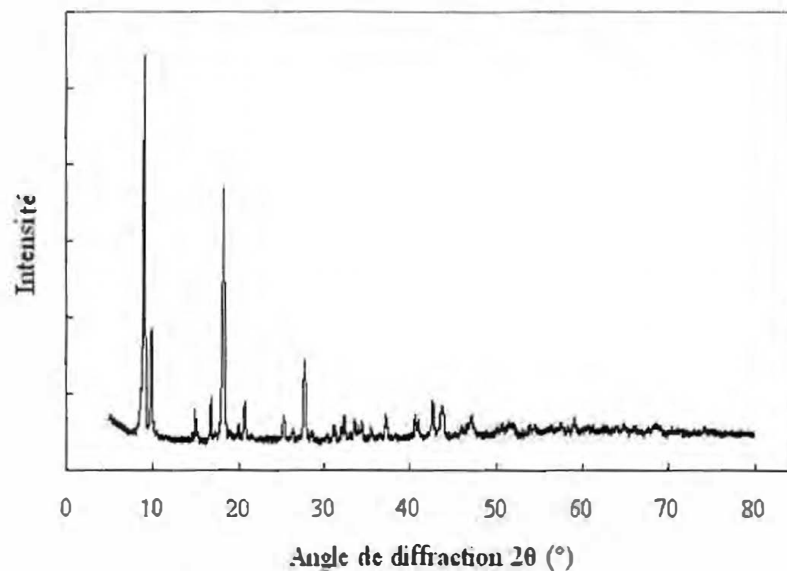


Figure 3.16 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) échangé au DMF

L'analyse thermogravimétrique du composé échangé confirme bien que l'évacuation du DMF se fait à plus basse température que celle de H₂BDC, soit 180°C plutôt que 315°C :

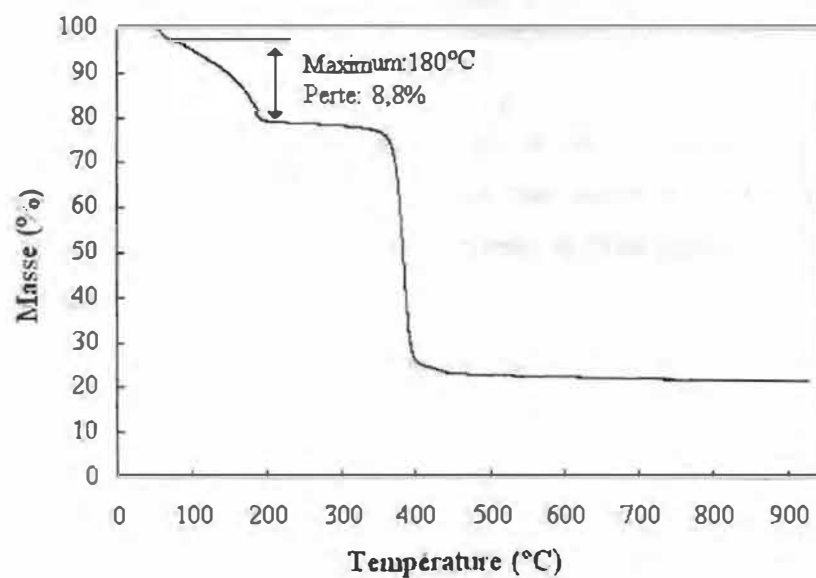


Figure 3.17 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Cr) échangé au DMF

Après cet échange au DMF, il est possible d'évacuer le réseau du MIL-53(Cr) par un simple chauffage à 250°C sous air pendant 18 heures. Comme ce qui a été observé dans le cas du MIL-53(Al), on obtient probablement la structure vide de Cr(OH)(BDC), mais celle-ci se remplit aussitôt d'eau pour donner Cr(OH)(BDC)·H₂O. En effet, la structure observée après évacuation a toujours été celle du Cr(OH)(BDC)·H₂O :

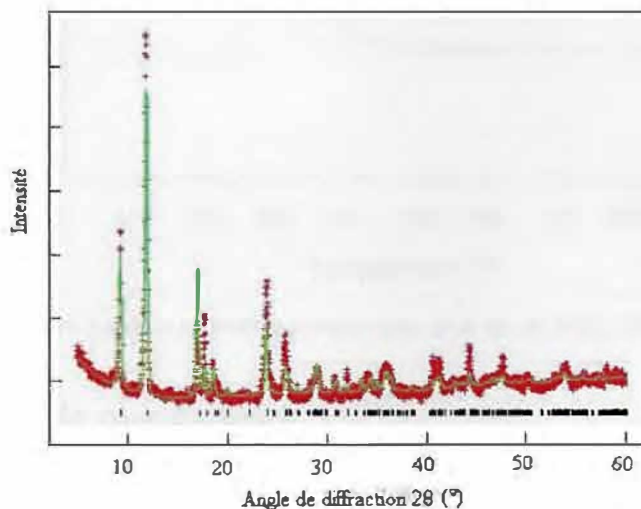


Figure 3.18 Patron de diffraction des rayons X (anode : Cu) du MIL-53(Cr) évacué (points rouges) et analyse Rietveld selon les paramètres monocristallins du Cr(OH)(BDC)·H₂O¹⁷⁸ (courbe verte)

Cette obtention de Cr(OH)(BDC)·H₂O a été confirmée par analyse thermogravimétrique. La perte initiale de H₂O se situe autour de 0,5 H₂O par cellule unitaire. Tel qu'on peut le voir à la figure suivante, le TGA confirme l'absence de l'invité H₂BDC dans le réseau :

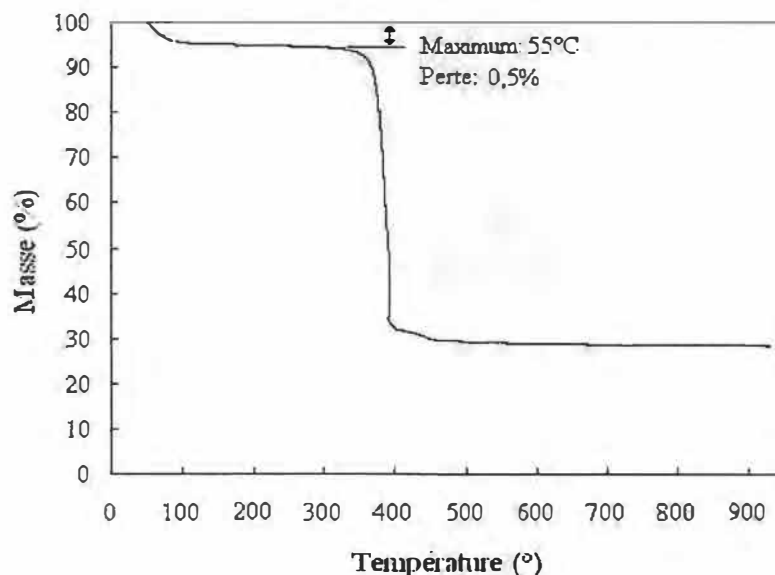


Figure 3.19 Analyse thermogravimétrique sous air du MIL-53(Cr) évacué

3.5 Formate de manganèse

Le dernier nanoréseau métallo-organique à avoir attiré notre attention est le formate de manganèse. Contrairement aux MOFs présentés jusqu'ici, son intérêt ne réside pas dans son fort potentiel d'adsorption d'hydrogène mais plutôt dans sa sélectivité. En effet, selon la littérature^[44], ce nanoréseau ne présente aucune adsorption d'azote ni d'argon, mais une adsorption de 0,9% d'hydrogène à 77 K et 1 atm, ainsi qu'une adsorption de 20% de CO₂ à 195 K et 1 atm. Des résultats plus récents^[41] confirment une adsorption de 0,99% d'hydrogène à 77 K et 1 atm et annoncent une surface spécifique de 280 m²/g telle que vue par le CO₂, puisque l'azote n'est pas adsorbé. Cette grande sélectivité pourrait conférer au formate de manganèse un bon potentiel pour la séparation des gaz.

Une des particularités de ce nanoréseau est qu'il ne forme pas une structure tridimensionnelle mais plutôt des tunnels unidimensionnels :

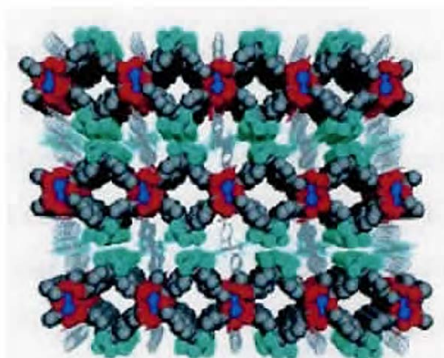


Figure 3.20 Structure unidimensionnelle du formate de manganèse^[80]

Le formate de manganèse, de composition $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2$, est synthétisé à partir de chlorure de manganèse tétrahydraté $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d'acide formique H_2CO_2 , dans un ratio molaire 1 : 2. Deux synthèses ont été effectuées à 115-120°C dans un mélange de solvants comprenant du N,N-diéthylformamide et du 1,4-dioxane pour donner une poudre blanche rosée. Ce produit a été identifié comme étant semblable au formate de manganèse dihydraté, selon la banque de données ICDD^[81] :

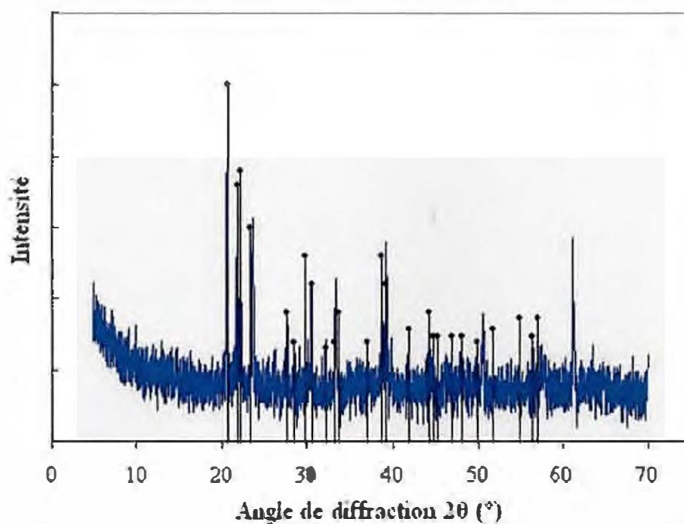


Figure 3.21 Patron de diffraction des rayons X (anode : Co) du formate de manganèse (patron bleu) et du $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[81] (bâtons noirs)

Comme rapporté dans la littérature, le formate de manganèse a démontré une très faible adsorption d'azote, correspondant à une surface spécifique BET de $8 \text{ m}^2/\text{g}$ qui pourrait être assimilée à la surface externe. Par contre, la plus haute adsorption d'hydrogène observée a été de 0,32% d'hydrogène à 77 K et 1 atm. Comparativement au 0,99% d'hydrogène cité plus haut, ces résultats semblent peu intéressants pour le stockage d'hydrogène. On y voit tout de même la présence d'une certaine sélectivité.

Chapitre 4 : Adsorption d'azote dans les nanoréseaux

Comme il a été discuté précédemment, quelques articles ont porté sur les mesures expérimentales ou la simulation des sites d'adsorption dans les MOFs. Néanmoins, peu d'articles se sont intéressés à comprendre les processus d'adsorption dans ces matériaux.^[23, 39] La plupart des résultats d'adsorption ont été présentés en termes de surface spécifique de Langmuir ou de BET. Plus récemment, des réserves ont été émises à propos du fait que l'utilisation de la notion de volume microporeux serait plus appropriée que celle de surface spécifique.^[28, 39] Cependant, à notre connaissance aucune vérification de la validité de tous ces modèles pour les MOFs n'a été effectuée. En effet, à l'origine ces modèles ont été développés pour des matériaux comme les charbons activés et les zéolites, qui ne présentent pas l'hétérogénéité de sites et la flexibilité des MOFs. Il importe donc de comparer la pertinence et la validité de chacun des modèles disponibles afin de déterminer lequel serait le plus approprié pour la caractérisation de l'adsorption dans les nanoréseaux métallo-organiques.

4.1 Principes d'adsorption

L'adsorption se produit lorsqu'un gaz (ou un liquide) en contact avec une surface se trouve de manière plus concentrée à la surface du matériau que dans la phase gazeuse. Il s'ensuit une baisse de pression dans la phase gazeuse relativement à une situation sans adsorption. Ce phénomène provient des interactions entre le gaz, appelé adsorbat, et la surface, appelée adsorbant. Il met en jeu les forces de van der Waals dans le cas de la physisorption ou des réactions chimiques dans le cas de la chimisorption. L'adsorption peut être étudiée selon différents modèles. Ceux qui sont présentés ici sont les plus courants. Ils sont valides pour plusieurs adsorbats, mais comme l'azote est le plus fréquemment utilisé c'est celui qui a été choisi pour caractériser les nanoréseaux métallo-organiques.

4.1.1 Types d'isothermes

L'adsorption à la surface d'un matériau se divise entre surface interne et surface externe. La surface externe inclut les fissures et les imperfections de surface qui sont plus larges que profondes. La surface interne est celle des cavités, des pores et des fentes plus profondes que larges. Les pores d'un échantillon peuvent être de trois types : micropores, mésopores ou macropores.^[82] Leur classification dépend de leur largeur, ou diamètre. Sous 20 Å, il s'agit de micropores, entre 20 et 500 Å on parle de mésopores, et au-delà de 500 Å on trouve les macropores. Les micropores sont parfois subdivisés en ultramicropores (ou simplement micropores) et supermicropores. Dans les premiers, l'adsorption ne se fait que sur une monocouche car le pore a une largeur correspondante à environ 2 fois la taille de l'adsorbat (~3 à 7 Å). Il en résulte une très forte interaction venant du chevauchement entre les potentiels des murs entourant les molécules d'adsorbat. Dans les supermicropores, situés environ entre 7 et 18 Å, l'adsorption se fait en plus d'une couche, par un processus coopératif. Malgré que cette classification soit pratique pour caractériser les matériaux, plusieurs adsorbants présentent plus d'un type de pores. Ceux-ci peuvent alors y être vus sous forme d'une distribution plus ou moins élargie.

La caractérisation de l'adsorption s'effectue habituellement à l'aide d'une isotherme, où on mesure le volume adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression du gaz adsorbant, à température constante. Ce volume correspond, selon la définition de Gibbs, au volume total de gaz dans les pores duquel on soustrait le volume de gaz qui y serait présent en absence de toute adsorption. Ce volume en l'absence d'adsorption, appelé volume mort, est habituellement trouvé en introduisant dans l'échantillon un gaz qui n'interagit pas avec la surface, comme l'hélium. La caractérisation est aussi parfois effectuée par méthode gravimétrique, où c'est plutôt l'augmentation de masse due à l'adsorption qui est mesurée.

Les formes des isothermes ont été classifiées en 5 types par Brunauer, Deming, Deming et Teller, auxquels se rajoute un 6^e type établi par Gregg et Sing^[82] :

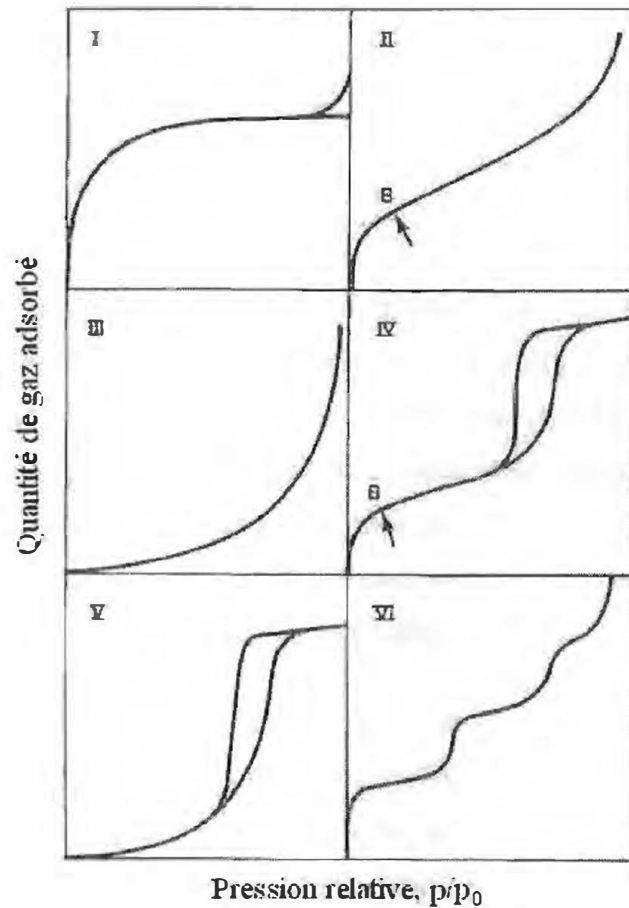


Figure 4.1 Classification des types d'isotherme d'adsorption de I à VI^[82]

Les isothermes de type II s'appliquent à des solides non-poreux, où seule la surface externe interagit avec l'adsorbat. Les isothermes de type IV sont plutôt caractéristiques des solides mésoporeux. Pour ces deux types d'isothermes, les modèles permettant de trouver la surface spécifique ou la distribution mésoporeuse sont largement validés et employés.

Les isothermes de type I sont habituellement observées dans des matériaux microporeux, où la pente élevée visible à basse pression correspond au remplissage des cavités. Ces isothermes peuvent aussi correspondre à un comportement monocouche, typique de la chimisorption, où la surface du matériau se couvre

entièrement d'une seule couche d'adsorbat jusqu'à saturation. Contrairement aux isothermes de types II ou IV, lorsqu'il s'agit d'un solide microporeux le concept de surface spécifique est plus ou moins valide.^[82] Certains modèles permettent d'estimer le volume microporeux à partir de l'isotherme. D'autres s'attardent à la distribution poreuse, mais ils ne s'appliquent pas à toutes les formes de microporosité.

Les isothermes de type III et V sont plutôt rares. Ils sont associés à des systèmes où les interactions adsorbant-adsorbat sont inhabituellement peu élevées. L'isotherme de type III se réfère à des solides non-poreux tandis que celui de type V inclut des porosités. L'isotherme de type III est également typique de l'adsorption de l'eau sur un charbon activé hydrophobe. Quant à l'isotherme de type VI, il réfère à une adsorption par étape, ce qui est relativement rare. Les modèles pour comprendre ces derniers types d'isothermes sont encore en développement.

Il est à noter que les isothermes de type IV et V de la figure 4.1 présentent une hystérésis, où la branche de désorption ne recoupe pas celle de l'adsorption. Ce phénomène est aussi parfois observé dans les autres types d'isotherme. Dans la réalité, certaines isothermes sont difficiles à classifier dans un type ou un autre. Elles contiennent parfois plus d'un type d'adsorption, auquel cas il convient de séparer ces divers phénomènes.

Les nanoréseaux métallo-organiques présentent presque exclusivement des isothermes de type I.^[6, 28] Conséquemment, les modèles présentés dans les sections suivantes sont expliqués et développés en fonction de ce type d'isotherme.

4.1.2 Surface spécifique de Langmuir

Le modèle développé par Langmuir suppose qu'il n'y a qu'une couche d'adsorption moléculaire à la surface, interne ou externe, du matériau. L'adsorption est localisée et il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat, ce qui fait que l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de couverture de la surface.

Selon les premiers modèles de Langmuir, la saturation observée dans l'isotherme de type I correspondait au remplissage complet de la monocouche, les pores étant considérés trop étroits pour contenir plus qu'une couche. Le volume à saturation pouvait donc être directement converti en nombre de moles présentes dans la monocouche, n_m (mol/g adsorbant). Considérant que l'aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche complétée, a_m , correspond à environ 162 \AA^2 pour l'azote, on peut calculer la surface spécifique A (m^2/g) :

$$A = n_m a_m L \quad (1)$$

où L correspond au nombre d'Avogadro.

Le développement ultérieur du modèle de Langmuir a permis de déterminer n_m de façon plus précise à partir de l'isotherme. En se basant sur la théorie cinétique des gaz, le taux d'adsorption des molécules dépend de la pression (p) et de la fraction des sites non occupés ($1-\theta$), tandis que le taux de désorption dépend de la fraction des sites occupés (θ) et de l'énergie d'activation (E), cette dernière étant indépendante du taux de couverture de la surface. À l'équilibre, il y a autant d'adsorption que de désorption, donc on peut poser l'égalité :

$$\alpha p(1-\theta) = \beta \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

où R est la constante des gaz parfaits et α, β sont des constantes caractéristiques du système gaz-solide qui peuvent être trouvées par la théorie cinétique des gaz. En développant l'équation 2, on arrive à la relation suivante :

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (3)$$

où $b = \frac{\alpha}{\beta} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$. Pour utiliser l'équation 3 avec des isothermes expérimentaux, on peut la réarranger et l'exprimer à partir du nombre de moles adsorbé $n = \theta n_m$:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{bn_m} + \frac{p}{n_m} \quad (4)$$

En traçant le graphique de p/n en fonction de la pression p , on peut donc obtenir la valeur du nombre de moles dans la monocouche, n_m , par la pente de la portion linéaire du graphique. À partir de cette valeur plus précise de n_m , on peut calculer la surface spécifique en utilisant l'équation 1.

4.1.3 Surface spécifique BET

Le modèle d'adsorption développé par Brunauer, Emmett et Teller (BET) étend celui de Langmuir à une adsorption multicouches. Ce modèle a été développé pour les isothermes de type II, c'est-à-dire pour les solides non poreux. Il se base sur la théorie cinétique des gaz pour décrire un empilement d'une série de couches d'adsorption sur la surface. Dans cet empilement, chaque molécule adsorbée peut donc devenir un site d'adsorption pour une molécule d'une couche supérieure. Les fractions de surface $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ sont respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules. À l'équilibre, le taux de condensation des molécules de la phase gazeuse sur les molécules déjà adsorbées de la première couche devrait être égal au taux de désorption de la seconde couche :

$$\alpha_2 p \theta_1 = \beta_2 \theta_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (5)$$

et donc pour la i^{e} couche :

$$\alpha_i p \theta_{i-1} = \beta_i \theta_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6)$$

La somme des différentes fractions est égale à l'unité et le nombre total de moles adsorbées peut être exprimé par :

$$n = \frac{Az_m}{L} [\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots] = n_m \sum_1^i (i\theta_i) \quad (7)$$

où A est la surface spécifique du matériau et z_m le nombre de sites par unité d'aire ($z_m = 1/a_m$). Afin de résoudre l'équation 6, Brunauer, Emmett et Teller ont eu recours à trois approximations :

1. dans chaque couche, sauf la première, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat E_L
2. dans toutes les couches, sauf la première, les conditions d'évaporation et de condensation sont les mêmes, c'est-à-dire que $\alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_i$ et $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_i$
3. quand la pression de liquéfaction est atteinte ($p = p_0$), l'adsorbat condense en un liquide à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

Ces hypothèses permettent d'inclure l'équation 6 dans l'équation 7 puis de les simplifier pour donner :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 + (c-1)p/p_0)} \quad (8)$$

où $c = \frac{\alpha_1 \beta_i}{\beta_1 \alpha_i} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ est une constante. En réarrangeant cette équation, on peut

en arriver à la forme linéaire suivante :

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)p}{n_m c p_0} \quad (9)$$

Ainsi, en faisant un graphique de $\frac{p}{n(p_0 - p)}$ en fonction de p/p_0 , on peut trouver les

valeurs de c et n_m à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. La bonne linéarité ($R \sim 0,999$) de la pente se trouve souvent pour des valeurs de p/p_0 comprises entre 0,01 et 0,10 pour les structures microporeuses et entre 0,05 et 0,30 pour les autres structures. Par la valeur du nombre de moles dans la monocouche n_m ainsi trouvée, on peut calculer la surface spécifique par l'équation 1.

4.1.4 Modèle t

Les modèles présentés plus haut ont été développés à l'origine pour des matériaux non poreux. Lorsqu'on les applique à des matériaux microporeux comme les nanoréseaux métallo-organiques, le nombre de moles n_m trouvé par ces modèles correspond à la fois à la surface externe et au volume à l'intérieur des pores. Convertir ce nombre de moles directement en surface revient alors à affirmer qu'il n'y a bien qu'une monocouche à l'intérieur des pores. Or, ces derniers peuvent contenir plus d'une couche, par exemple lorsque la largeur des pores dépasse le triple du diamètre de l'adsorbat. De plus, dans le cas précis des MOFs la notion de surface peut susciter la controverse. En effet, ils sont constitués de pores dont les parois ne sont pas des surfaces mais plutôt des fenêtres encadrées par les piliers du réseau. Il a été proposé^[28] d'utiliser des modèles basés sur le principe de volume microporeux plutôt que sur celui de surface pour éviter ces différents problèmes. Le modèle t est l'un de ces modèles.

Ce modèle permet de séparer le nombre de moles dans une monocouche, n_m , en deux types de molécules : celles qui sont à l'intérieur des micropores ($n_m(\text{mic})$) et celles qui participent à la surface externe ($n_m(\text{ext})$). Pour ce faire, le modèle t compare l'isotherme expérimentale du matériau poreux à celle d'un standard non poreux similaire et bien caractérisé. Trois standards sont utilisés couramment à cet effet : celui de de Boer, celui de Halsey et le noir de carbone.^[82] À partir de l'isotherme de ces standards non poreux, une courbe t est établie. Celle-ci est construite en convertissant le volume d'adsorbat en l'épaisseur statistique t du film qu'il forme à la surface de l'adsorbant :

$$t = \frac{n}{n_m} \sigma \quad (10)$$

où l'épaisseur de la monocouche σ est égale à 3,54 Å pour l'azote, en assumant que l'arrangement des molécules se fait selon la structure hexagonale compacte. Les standards étant connus, la valeur de n_m pour chacun est bien établie. La courbe t met

en relation la valeur de t ainsi trouvée avec la pression relative p/p_0 . L'équation reliant ces deux paramètres est maintenant bien validée pour les trois standards. Elle sert de base de comparaison pour séparer les contributions poreuses et non poreuses des échantillons à analyser.

Pour effectuer cette comparaison, l'isotherme de l'échantillon à analyser est transformée afin d'exprimer le volume d'adsorbat en fonction de t plutôt qu'en fonction de p/p_0 , en utilisant l'équation d'un des standards. Dans le cas des nanoréseaux métallo-organiques comme dans celui des charbons activés, c'est le noir de carbone qui fournit la meilleure linéarité. S'il s'agissait d'un échantillon non poreux, la courbe passerait par l'origine et la pente s permettrait de trouver la surface externe $A_{éch}$ par la relation :

$$A_{éch} = \frac{s \cdot \sigma}{V_{mol}} L \cdot a_m \quad (11)$$

où σ est l'épaisseur de la monocouche, a_m l'aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche, L le nombre d'Avogadro et V_{mol} le volume d'une mole d'adsorbat en conditions standard STP.

Dans le cas des structures microporeuses, comme celles des MOFs, le remplissage des pores à basse pression amène la courbe à ne pas passer par l'origine. La partie linéaire de la courbe se trouve habituellement pour des valeurs de t entre 4 et 8,7 Å. L'extrapolation de cette partie linéaire permet alors d'obtenir le nombre de moles microporeux à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine i_s , et ainsi le volume microporeux V_{mic} :

$$V_{mic} = \frac{i_s}{V_{mol}} \frac{M_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (12)$$

où M_{ads} est la masse molaire de l'adsorbat et ρ_{ads} sa densité à la surface de l'adsorbant. Cette densité est souvent assimilée à la densité du liquide, soit

0,808 g/mL dans le cas de l'azote. La surface externe de l'échantillon peut aussi être trouvée en utilisant l'équation 11.

4.1.5 Modèle α_s

Le modèle α_s est basé sur le même principe que le modèle t mais permet l'utilisation d'autres standards que ceux énumérés plus haut. Or, il a été démontré que plus le standard choisi pour fins de comparaison est semblable à l'échantillon, meilleurs sont les résultats trouvés.^[82] Nous avons donc développé un modèle α_s utilisant un nanoréseau métallo-organique non poreux comme standard : $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}) \cdot \{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0,70}$, soit le MIL-53(Al) avant évacuation.

La courbe α_s de ce standard a été élaborée à partir de son isotherme complète, en exprimant le nombre relatif de moles $\alpha_s = n/n_{0,4}$ en fonction de p/p_0 , où $n_{0,4}$ est le nombre de moles adsorbées quand $p/p_0 = 0,4$. Contrairement à t , α_s ne réfère pas à un paramètre physique, mais à une valeur relative.

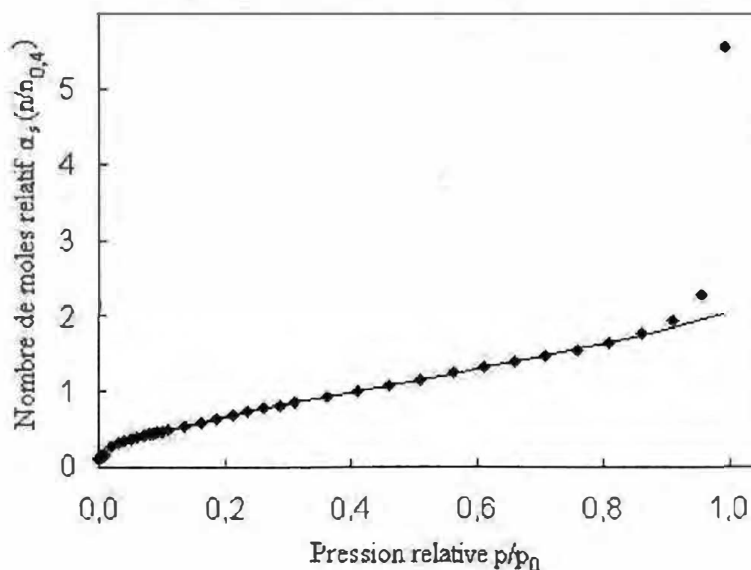


Figure 4.2 Courbe α_s établie à partir du standard MIL-53(Al) non évacué

La courbe α_s , présentée à la figure 4.2, peut être exprimée par deux fonctions :

$$\alpha_s = \left(\frac{1}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{0,93}, \text{ et} \quad (13)$$

$$\alpha_s = 0,2436 + 2,3976\left(\frac{P}{P_0}\right) - 1,846\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + 1,2376\left(\frac{P}{P_0}\right)^3 \quad (14)$$

où l'équation 13 est valide de l'origine à la pression relative $p/p_0 = 0,08$ et l'équation 14 est valide de $p/p_0 = 0,04$ à $p/p_0 = 0,8$.

En utilisant ces deux expressions, il est possible d'établir, comme dans le cas du modèle t , l'isotherme d'un matériau poreux en fonction de α_s plutôt que p/p_0 . La figure 4.3 montre l'application de ce modèle pour le nanoréseau microporeux MIL-53(Al) après évacuation :

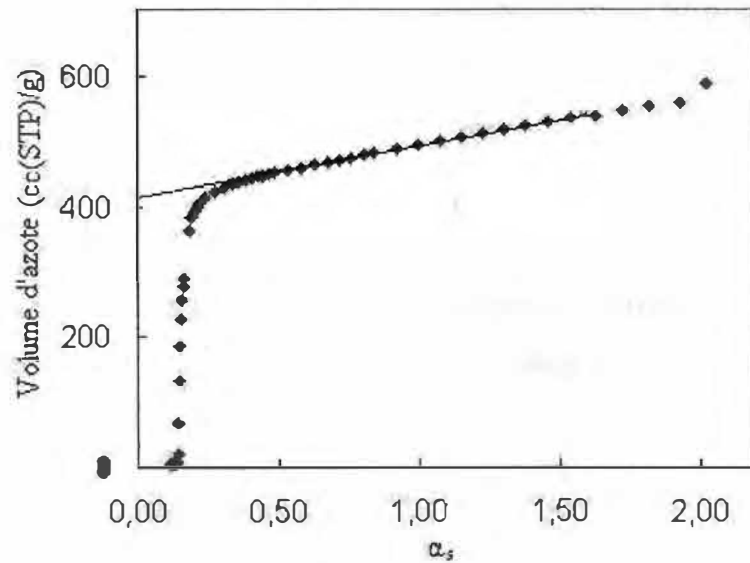


Figure 4.3 Modèle α_s appliqué au MIL-53(Al) évacué

Comme dans le cas du modèle t , la première partie de cette courbe α_s correspond au remplissage des cavités internes et la partie linéaire à l'accumulation sur la surface

externe. Cette partie linéaire se trouve habituellement pour des valeurs de α_s entre 0,4 et 0,8. À partir de l'ordonnée à l'origine extrapolée, il est possible de trouver le volume microporeux à l'aide de l'équation 12. Quant à la surface externe de l'échantillon A_{ext} , elle peut être déduite du ratio des pentes de l'échantillon s_s et du standard s_{std} :

$$A_{ext} = A_{std} \left(\frac{s_s}{s_{std}} \right) \quad (15)$$

Dans le cas présent, le standard $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}) \cdot \{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0,70}$ présentait une surface spécifique A_{std} de $6,75 \text{ m}^2/\text{g}$ et une pente s_{std} égale à $2,3011 \text{ cc/g}$.

4.1.6 Modèle Dubinin-Radushkevich (DR)

Rowell et Yaghi ont proposé d'utiliser le modèle Dubinin-Radushkevich (DR) pour trouver le volume microporeux. Ce modèle n'est pas basé sur l'adsorption par accumulation de couches, mais plutôt sur l'adsorption par le remplissage progressif des micropores. En supposant une distribution de pores gaussienne, Dubinin et Radushkevich sont arrivés à l'expression :

$$W = W_0 \exp \left[-\frac{1}{(\beta E_0)^2} (RT \ln p_0 / p)^2 \right] \quad (16)$$

où W est le volume d'adsorbat, W_0 le volume microporeux, E_0 l'énergie caractéristique de l'échantillon et β le coefficient relatif d'affinité de l'adsorbat (par rapport au benzène). Pour trouver le volume microporeux il convient d'utiliser la forme linéaire présentée ci-dessous :

$$\text{Log}(W) = \text{Log}(W_0) - \frac{(RT)^2}{(\beta E_0)^2} \text{Ln}(10) \text{Log}^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (17)$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir le volume microporeux. Cette linéarité se trouve habituellement pour p/p_0 entre 1×10^{-5} et 1×10^{-3} , soit $\log^2(p_0/p)$ entre 9 et 25. Le volume gazeux

W_0 ainsi trouvé peut être converti en volume microporeux réel en utilisant l'équation 18 :

$$V_{mic} = \frac{W_0}{V_{mesl}} \frac{M_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (18)$$

où tous les paramètres ont été définis précédemment (voir équation 12).

4.2 Résultats obtenus selon les différents modèles

Tous les modèles décrits précédemment ont été appliqués aux isothermes d'azote des trois nanoréseaux qui semblent les plus prometteurs : le MOF-5, le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr). La validité et la pertinence de chacun de ces modèles ont ainsi pu être évaluées.

Les résultats obtenus selon les divers modèles sont présentés aux tableaux 4.1 et 4.2 :

Tableau 4.1 Surfaces et volume microporeux selon les différents modèles

Nanoréseau	Langmuir	BET	Modèle t		Modèle α_s		Modèle DR
	Surface spécifique (m ² /g)	Surface spécifique (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Volume microporeux (mL/g)	Surface externe (m ² /g)	Volume microporeux (mL/g)	Volume microporeux (mL/g)
MOF-5	3982	3566	497	1,17	385	1,25	0,52
MIL-53(Al)	2094	1804	254	0,61	248	0,63	28,31
MIL-53(Cr)	1140	962	215	0,32	242	0,32	0,54

Tableau 4.2 Nombre de moles d'azote présentes dans la monocouche ou à l'intérieur des micropores selon les différents modèles

Nanoréseau	Langmuir	BET	Modèle t	Modèle α_s	Modèle DR
	Nombre de moles dans la monocouche n_m (mol/g)	Nombre de moles dans la monocouche n_m (mol/g)	Nombre de moles dans les micropores $n_m(mic)$ (mol/g)	Nombre de moles dans les micropores $n_m(mic)$ (mol/g)	Nombre de moles dans les micropores $n_m(mic)$ (mol/g)
MOF-5	0,0408	0,0366	0,0336	0,0360	0,0150
MIL-53(Al)	0,0215	0,0185	0,0177	0,0183	0,8167
MIL-53(Cr)	0,0117	0,0098	0,0091	0,0091	0,0156

4.2.1 Comparaison des résultats selon les différents modèles

On peut voir au tableau 4.1 que les surfaces spécifiques obtenues se comparent bien avec celles rapportées dans la littérature (voir tableau 2.1). Elles se montrent même légèrement supérieures dans le cas du MIL-53(Al). Dans les modèles de Langmuir et BET, la linéarité observée est suffisante pour déterminer la surface avec une précision raisonnable, ainsi qu'on peut l'observer sur les figures ci-dessous :

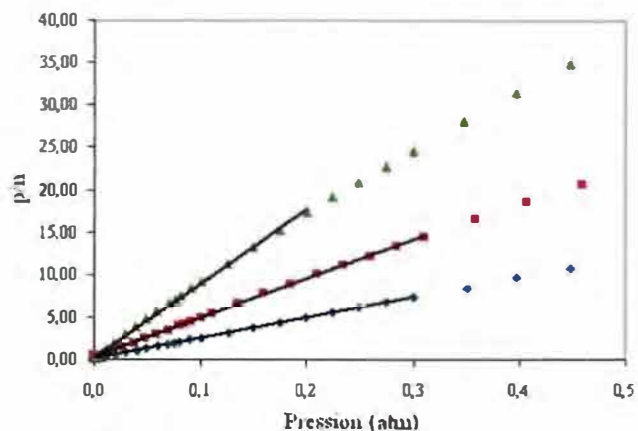


Figure 4.4 Application du modèle Langmuir aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges) et MIL-53(Cr) (triangles verts)

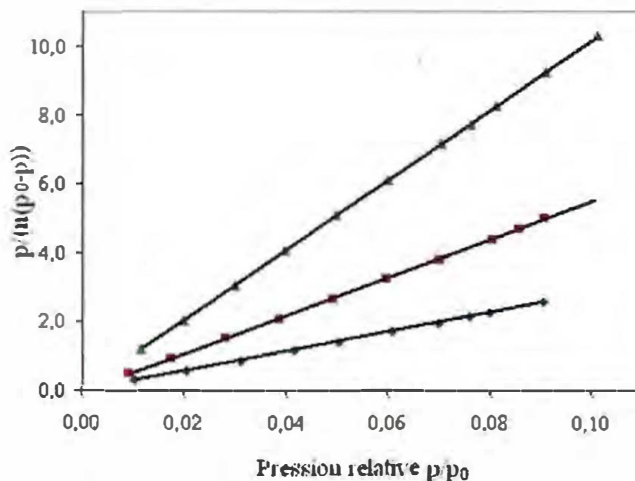


Figure 4.5 Application du modèle BET aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges) et MIL-53(Cr) (triangles verts)

Le passage du modèle Langmuir au modèle BET induit une diminution de surface de l'ordre de 10 à 15%, puisque le modèle BET tient compte des multiples couches d'adsorption à la surface et n'utilise donc que la première pour calculer la surface spécifique. Cette différence n'étant pas négligeable, on peut affirmer que le modèle BET est plus approprié que celui de Langmuir pour déduire la surface spécifique.

Toutefois, ainsi qu'il a été mentionné précédemment, ces deux modèles de surface impliquent la formation d'une monocouche à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des porosités. Or, comme les cavités à l'intérieur du MOF-5 sont de l'ordre de 11 à 15 Å^[14] et celles des MIL de l'ordre de 8 à 12 Å^[31], alors que le diamètre cinétique de l'azote n'est que de 3,6 Å^[80], il est très probable que, par effet coopératif, il y ait accumulation de plus d'une couche d'azote à l'intérieur de ces MOFs. De plus, le concept de surface est difficile à appliquer à ces structures où le vide est dominant. Au contraire, comme il a été discuté au chapitre 2, les mesures des sites d'adsorption ainsi que la modélisation semblent prouver que l'adsorption s'effectue sur des sites bien précis autour du métal, puis sur des sites secondaires qui pourraient être assimilés à des 2^e ou 3^e couches.

Dans ce contexte, il est clair que le meilleur moyen de caractériser l'adsorption serait par la comparaison entre les isothermes obtenues et la modélisation moléculaire du remplissage progressif des sites selon la structure, cette dernière étant déterminée par diffraction des rayons X. Cependant, ces procédés sont coûteux en temps comme en équipement. Il conviendrait mieux d'utiliser un modèle simple et le plus précis possible afin de comparer différents MOFs. À cet effet, les modèles basés sur le volume microporeux sont faciles à utiliser et sont exempts de la notion de surface interne. Ils cherchent plutôt à trouver quelle part de l'adsorption est due à l'accumulation d'adsorbat dans les pores afin de déterminer leur volume. Au cours de ce projet, deux des modèles les plus courants, le modèle t et le modèle DR, ont été appliqués aux trois MOFs afin de déterminer leur validité pour ces matériaux. De

plus, un nouveau modèle a été développé : le modèle α_s , basé sur le MIL-53(A1) non évacué.

Comme expliqué plus haut, les modèles t et α_s se basent tous deux sur la comparaison de l'échantillon poreux avec un standard non poreux. Les nombres de moles d'adsorbat, tels que présentés au tableau 4.2, sont consistants avec ceux obtenus par le modèle BET. En effet, les valeurs ne sont que légèrement inférieures, ce qui confirme que la plus grande partie du nombre de moles d'azote dans la « monocouche », tel que calculé par le modèle BET, se trouve à l'intérieur des pores, et non sur la surface externe. La différence réside alors dans la monocouche externe, qui est comptée dans le modèle BET mais non dans le volume microporeux.

La surface externe trouvée par comparaison avec l'échantillon non poreux, telle que présentée au tableau 4.1, présente une précision sommaire puisqu'elle repose complètement sur la précision de la surface ou de n_m trouvés pour l'échantillon standard. En effet, elle correspondrait à 10 à 25% de la surface BET totale, alors que si on compare les nombres de moles d'adsorbat des mêmes modèles on voit une contribution externe qui compte plutôt pour 1 à 7%. Cependant, ces résultats donnent une bonne idée de l'ordre de grandeur de la surface externe, qui est très semblable d'un échantillon à l'autre. Dans tous les cas, la surface externe ne varie pas proportionnellement à la surface totale, ce qui démontre qu'il serait dangereux d'assimiler la capacité microporeuse à la surface totale telle que trouvée par les modèles BET et Langmuir. Si ceux-ci sont utilisés pour des fins de comparaison, ils doivent donc l'être avec précaution, en spécifiant bien qu'il s'agit d'une surface apparente et non réelle.

Tel qu'on peut le voir à la figure 4.6, les résultats obtenus avec le modèle t se révèlent plus ou moins linéaires, surtout dans le cas du MOF-5. En effet, la courbe de ce dernier se décompose en deux parties, l'une donnant un nombre de moles d'azote microporeux de 0,0336 et l'autre de 0,0385, correspondant à des volumes

microporeux respectifs de 1,17 et 1,33 cc/g. Comme le nombre de moles d'adsorbat obtenu à partir de la deuxième partie de la courbe se révèle plus élevé que celui trouvé par le modèle BET, le nombre de moles de 0,0336 a été choisi comme étant le plus cohérent.

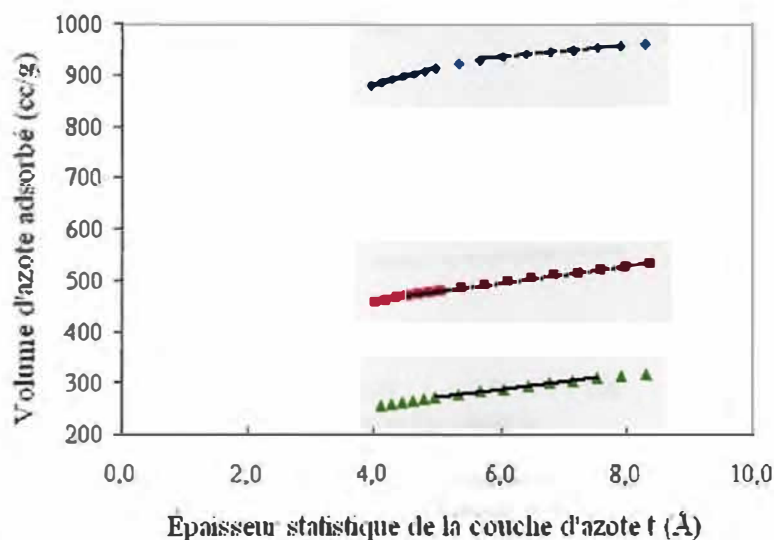


Figure 4.6 Application du modèle t aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges) et MIL-53(Cr) (triangles verts)

À l'instar des charbons activés, parmi les trois standards disponibles les nanoréseaux métallo-organiques présentent la meilleure linéarité avec le noir de carbone. Cependant, comme il a été discuté plus haut, le facteur le plus important pour une bonne validité et linéarité du modèle t est la similarité de la structure et de la composition chimique de la surface externe du standard par rapport à celle de l'échantillon à analyser. Or, la surface du noir de carbone, composée presque exclusivement de carbone, n'a que peu de caractéristiques communes avec celle des MOFs, qui présente des parties métalliques en plus de parties organiques composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. C'est probablement de cette représentativité limitée du standard que provient la faible linéarité illustrée à la figure 4.6.

Comme on peut le voir à la figure 4.7, le modèle α_s élaboré à partir du MIL-53(Al) non évacué (où les pores sont remplis d'acide téréphtalique) présente une plus grande linéarité que le modèle t , ce qui procure des résultats plus précis :

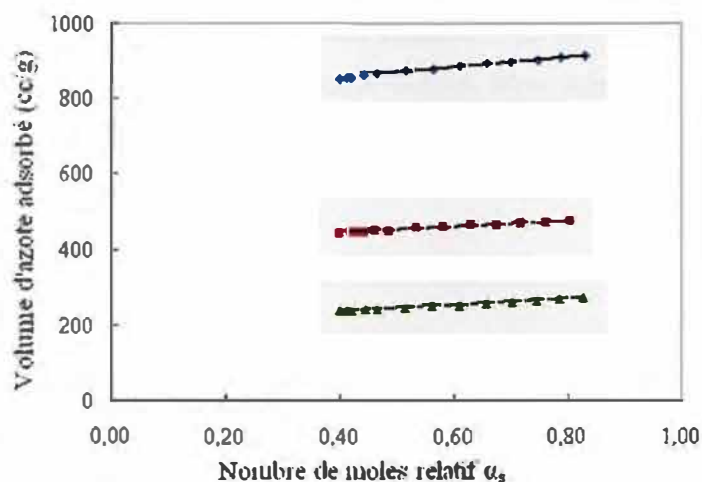


Figure 4.7 Application du modèle α_s aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges) et MIL-53(Cr) (triangles verts)

Ce qui est le plus intéressant, c'est que ce modèle développé à partir du MIL-53(Al) semble s'appliquer très bien aux autres nanoréseaux, même au MOF-5 malgré que leurs structures soient très différentes. En effet, non seulement la linéarité est appréciable, mais les résultats obtenus sont encore plus consistants avec les modèles de surface spécifique que ceux obtenus avec le modèle t . Ils montrent bien que la presque totalité du nombre de moles d'azote adsorbé l'est à l'intérieur des cavités des MOFs.

Le dernier modèle développé est le modèle Dubinin-Radushkevich (DR). Comme on peut le voir à la figure 4.8, les nanoréseaux métallo-organiques ne présentent pas une bonne linéarité avec l'azote selon ce modèle. Ce genre de résultats a aussi été observé dans certains oxydes et zéolites.^[83] La présence d'un changement rapide du logarithme du volume adsorbé dans une plage de pression limitée rend difficile l'analyse de la courbe. Si le volume microporeux est établi à partir de la

partie linéaire qui précède cette chute, il est surestimé, et s'il est pris après, il est sous-estimé par rapport aux valeurs obtenues avec les modèles précédents. Dans le cas du MIL-53(Al), la chute se produit en plein centre de l'échelle dans laquelle est habituellement observée la linéarité, ce qui induit une valeur de volume microporeux complètement inconsistante avec les autres modèles. Ces effets sont moins visibles pour le MIL-53(Cr), qui se révèle davantage linéaire. Mais comme on peut le voir au tableau 4.1, la valeur obtenue est de 0,54 cc/g par rapport à 0,32 et 0,33 cc/g pour les modèles t et α_s , ce qui met en doute la validité du modèle DR dans tous les cas.

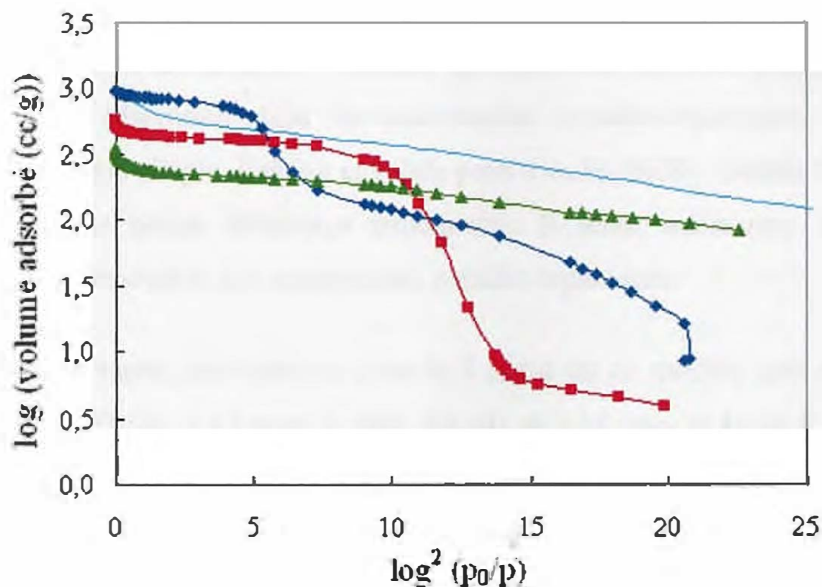


Figure 4.8 Modèle DR appliqué aux nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges), MIL-53(Cr) (triangles verts) et charbon actif AX-21 (courbe cyan)

Selon ces résultats, il semble que le modèle DR se révèle inapproprié pour caractériser l'adsorption d'azote dans les nanoréseaux métallo-organiques. Le modèle Dubinin-Astakhov (DA), qui est une extension du modèle DR prenant en compte l'hétérogénéité des surfaces et porosités, donne des résultats qui dévient encore davantage des modèles précédents, ce qui fait qu'ils ne sont pas présentés ici. Par contre, il semble que le modèle DA se révèle valide lorsqu'il s'agit de caractériser

l'adsorption d'hydrogène plutôt que celle de l'azote.^[84] Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer par la manière différente dont se produit l'adsorption dans les nanoréseaux selon qu'il s'agisse de l'hydrogène ou de l'azote, tel qu'il sera souligné plus loin. Certains résultats parus récemment laissent aussi croire que les courbes de la figure 4.8 pourraient être décomposées en différentes contributions.^[85] Une investigation plus poussée en ce sens pourrait peut-être amener un nouvel éclairage sur l'adsorption d'azote dans ces matériaux nouveaux.

4.2.2 Validité des modèles comparés

Selon tous ces résultats, il semble que le modèle α_s soit le plus approprié pour caractériser l'adsorption dans les nanoréseaux métallo-organiques. En effet, ce modèle se révèle simple, linéaire et valide pour tous les MOFs étudiés ici, même s'ils présentent une bonne différence structurale. Il serait intéressant d'étendre son utilisation à l'ensemble des nanoréseaux métallo-organiques.

Les volumes microporeux trouvés à partir de ce modèle sont de 0,32 mL/g pour le MIL-53(Cr), 0,63 pour le MIL-53(Al) et 1,25 pour le MOF-5. Il est à noter que ces volumes sont dérivés en supposant que l'azote à l'intérieur des cavités se trouve à une densité proche de la densité liquide. Selon Yaghi^[14], le MOF-5 contient 80% de vide accessible, en tenant compte des rayons van der Waals des atomes selon la position qu'ils occupent dans le réseau. Considérant que la maille du réseau est de 25,889 Å pour du MOF-5 à 50 K sous azote^[56], ce qui donne un volume de 17 351 Å³, on trouve un volume disponible de 13 880 Å³. Sachant que la masse molaire du MOF-5 est de 769,87 g/mol et qu'il y a 8 cavités par maille ($Z = 8$), on peut obtenir le volume microporeux théorique :

$$V_{mic}(\text{MOF5}) = \frac{13880 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{\text{maille}} \times \frac{1 \text{ maille}}{8 \text{ cavité}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ cavité}}{\text{mol(cavité)}} \times \frac{1 \text{ mol(cavité)}}{769,87 \text{ g}} \quad (19)$$

Par cette approximation, on obtient un volume disponible de 1,36 cc/g. Cela rejoint bien le volume trouvé par l'azote, qui est de 1,25 cc/g. La différence peut venir du fait

qu'une partie du volume est inaccessible à cause de défauts de structure ou de sites occupés par des molécules non échangées ou désorbées. Ces résultats tendent donc à confirmer la validité du modèle α , pour les MOFs.

La comparaison avec le volume théorique des MIL-53 se révèle plus difficile parce que leur structure change lorsqu'ils adsorbent des molécules, comme il a été décrit plus haut. Ainsi, les paramètres de maille de la cavité du MIL-53(Al) passent de $16,675 \times 12,813 \times 6,6085 \text{ \AA}^3$ au maximum à $19,513 \times 7,612 \times 6,576 \text{ \AA}^3$ avec un angle de $104,24^\circ$ au minimum rapporté, soit en présence d'eau. Ceux du MIL-53(Cr) passent plutôt de $16,733 \times 13,038 \times 6,812 \text{ \AA}^3$ au maximum à $19,685 \times 7,849 \times 6,782 \text{ \AA}^3$ avec un angle de $104,90^\circ$ au minimum. Les tunnels ainsi formés contiennent l'équivalent de quatre « cavités » par maille ($Z=4$), en supposant que les cavités sont circonscrites par une formule unitaire, $M(\text{OH})(\text{BDC})$ où M est Al ou Cr. En soustrayant les rayons de van der Waals des métaux bordant les cavités, on arrive à des volumes disponibles approximatifs de 110 \AA^3 au minimum et 200 \AA^3 au maximum pour le MIL-53(Al) et de 110 \AA^3 au minimum et 210 \AA^3 au maximum pour le MIL-53(Cr). La différence de volume entre les deux MIL-53 n'est donc pas significative. Ces résultats correspondent à des volumes microporeux théoriques variant entre 0,30 et 0,60 cc/g, selon que les cavités soient respectivement remplies ou vides. En se basant sur ces résultats, il semble que la présence d'azote modifie la structure des cavités comme le font les autres invités. La différence entre les volumes microporeux obtenus pour le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr) pourrait donc être attribuable au fait que le MIL-53(Cr) serait plus modifié par la présence d'azote que le MIL-53(Al).

Les volumes microporeux souffrent cependant du fait qu'ils sont exprimés en fonction de la masse, ce qui ne reflète pas le fait que l'intérieur des cavités soit plus ou moins rempli. Une unité de comparaison qui pourrait être plus appropriée serait celle du nombre de moles d'adsorbat par cavité, ou plutôt par formule unitaire (f.u.), où la formule unitaire du MOF-5 est $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ et celle des MIL-53(M) est

M(OH)(BDC). Sachant que la masse molaire par formule unitaire, $MM_{f.u.}$, est de 769,87 g/mol pour le MOF-5, 208,11 g/mol pour le MIL-53(Al) et 233,12 g/mol pour le MIL-53(Cr), le nombre de moles d'adsorbat par f.u. est :

$$n_{f.u.}(mic) = n_m(mic) \times MM_{f.u.} \quad (20)$$

Cette unité de comparaison amène des résultats de 27,9 N₂/f.u. pour le MOF-5, 3,81 pour le MIL-53(Al) et 2,12 pour le MIL-53(Cr). Le MOF-5 a un espace disponible de 13 880 Å³ pour 8 cavités, ce qui correspond à 1735 Å³ par cavité. Sachant que ce volume disponible se situe grossièrement entre 110 et 210 Å³ pour les MIL-53, ces résultats semblent consistants.

4.2.3 Adsorption à basse pression

Comme on peut le voir à la figure suivante, les isothermes logarithmiques de MOF-5 et de MIL-53(Al) à basse pression présentent une forme en S :

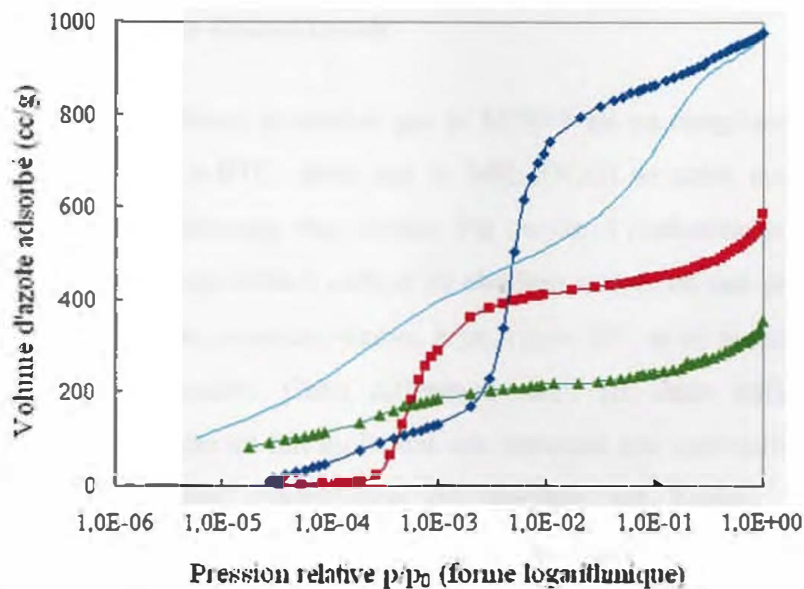


Figure 4.9 Isothermes logarithmiques à basse pression de MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges), MIL-53(Cr) (triangles verts) et charbon activé AX-21 (courbe cyan)

Ce phénomène a été observé précédemment pour d'autres nanoréseaux métallo-organiques.^[6, 63] Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer, dont un changement de

phase de l'adsorbat, une restriction à l'entrée des pores ou encore un changement structural du réseau soit pour permettre le passage de l'invité, soit pour s'y adapter une fois qu'il est entré. Cependant, l'hypothèse la plus plausible serait celle selon laquelle le remplissage en plusieurs étapes des pores crée ce motif dans la courbe. En effet, comme il a été discuté au chapitre 2, des simulations^[63] ont démontré que le remplissage en S de l'argon dans le Cu-BTC pouvait être expliqué en trois étapes. D'abord, l'argon remplit les sites jouxtant le métal selon la loi de Henry. À plus haute pression, l'étape quasi-verticale d'adsorption correspond au remplissage des plus grosses cavités. Ensuite, l'isotherme suit la courbe normale d'adsorption sur la surface externe, peu importante. Ce phénomène en S est donc le résultat d'une très grande uniformité des pores, qui conduit à l'adsorption d'une très grande quantité d'azote à une pression précise, alors qu'aux autres pressions l'azote est adsorbé peu à peu. C'est aussi probablement ce phénomène qui est à la base des problèmes observés avec le modèle Dubinin-Radushkevich.

Dans le cas présent, il semble que le MOF-5 ait un remplissage semblable à celui décrit pour le Cu-BTC, alors que le MIL-53(Al) ne subit aucune adsorption préalablement au remplissage des cavités. Par contre, l'isotherme logarithmique du MIL-53(Cr) est plus semblable à celle d'un charbon activé, où une partie des cavités est déjà occupée à basse pression relative, sous $p/p_0 = 10^{-5}$, et où le remplissage se fait de façon plus progressive. Cette différence entre les deux MIL-53 est plutôt surprenante, compte tenu du fait qu'ils ont une structure très semblable. Cela pourrait être dû à la différente modification de structure par l'azote, à une affinité dissemblable de l'azote pour l'aluminium et le chrome ou à une plus faible cristallinité du MIL-53(Cr). Des recherches plus approfondies seront nécessaires pour comprendre d'où provient cette différence dans la façon d'adsorber et de réagir à la présence d'azote dans le réseau.

L'adsorption à basse pression des nanoréseaux métallo-organiques est caractérisée par un autre phénomène inhabituel : un temps de remplissage très long,

particulièrement pour le MIL-53(Cr). En effet, alors qu'une isotherme de charbon activé peut être effectuée en 72 heures, une isotherme de MIL-53(Cr) peut prendre plus d'une semaine à s'enregistrer, pour les mêmes paramètres d'équilibration. Ce ralentissement de l'adsorption est surtout observé dans la partie de la courbe en S où l'adsorption s'accélère. Il pourrait être relié à une cinétique ralentie par la restriction du réseau à l'entrée. Comme ce phénomène semble absent dans le MOF-5, cette explication est plausible, mais reste à vérifier.

Chapitre 5 :

Adsorption d'hydrogène dans les nanoréseaux

Des tests d'adsorption d'hydrogène à différentes pressions et températures ont été effectués sur les trois nanoréseaux décrits plus haut : le MOF-5, le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr). Une comparaison avec l'adsorption d'azote permet aussi de mieux comprendre comment ces deux adsorbats interagissent avec la surface des MOFs.

5.1 Adsorption d'hydrogène à basse pression

Les mesures d'adsorption d'hydrogène à basse pression ont été effectuées sur le même type d'appareil que les mesures d'adsorption d'azote, en interchangeant les deux gaz (voir annexe 1). Les mesures d'adsorption d'hydrogène ont aussi été enregistrées à 77 K. Au contraire de l'azote, cette température est bien au-dessus de la température de liquéfaction de l'hydrogène à 1 atm, qui est de 20 K. Les isothermes sont donc exprimées en termes de pression absolue plutôt que relative. Comme dans le cas de l'azote, l'adsorption d'hydrogène est exprimée sous forme de volume en excès, et non de volume absolu. Les pourcentages d'hydrogène ainsi obtenus excluent donc l'hydrogène présent dans le réseau sous forme gazeuse, dont la quantité ne dépend que de la pression appliquée.

On peut voir à la figure 5.1 que l'adsorption se produit de façon différente dans les trois nanoréseaux observés. Elle s'effectue très rapidement dans le MIL-53(Cr), mais un ralentissement dans l'adsorption commence à s'observer en s'approchant de 1 atm. Au contraire, l'adsorption dans le MOF-5 et le MIL-53(Al) démarre plus lentement mais semble vouloir se poursuivre bien au-delà de 1 atm. Par contre, on peut observer que l'adsorption démarre dans les trois cas autour de 4×10^{-3} atm.

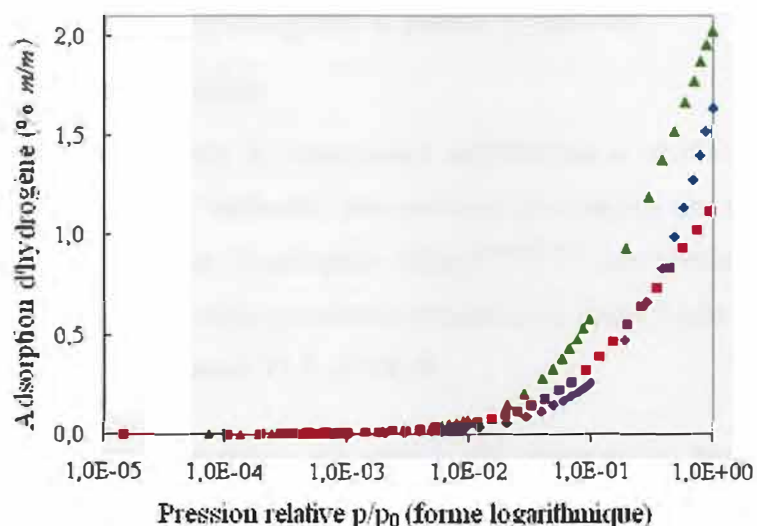


Figure 5.1 Adsorption d'hydrogène à basse pression dans les nanoréseaux métallo-organiques : MOF-5 (losanges indigo), MIL-53(Al) (carrés rouges) et MIL-53(Cr) (triangles verts)

Les résultats observés à 77 K et 1 atm sont de 1,64% *m/m* pour le MOF-5, 1,13% pour le MIL-53(Al) et 2,02% pour le MIL-53(Cr). Ces résultats, similaires à ceux rapportés dans la littérature^[31, 32], ne concordent pas avec les surfaces spécifiques ou les volumes microporeux des MOFs, tel qu'on peut le voir au tableau suivant. Ce désaccord s'explique par le fait qu'aucun de ces échantillons n'a atteint son volume excédentaire maximal; c'est-à-dire que le processus d'adsorption est incomplet. La montée plus rapide de l'adsorption dans le MIL-53(Cr) pourrait s'expliquer par une plus grande affinité de ce métal pour l'hydrogène ou par la présence de cavités plus resserrées qui créent un potentiel d'adsorption plus grand.

Tableau 5.1 Comparaison entre l'adsorption d'hydrogène à basse pression et les résultats selon les différents modèles d'adsorption d'azote

	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume micro-poreux α_s (cc/g)	Adsorption H ₂ , 77 K, 1 atm (% <i>m/m</i>)
MOF-5	3566	1,25	1,64
MIL-53(Al)	1804	0,63	1,13
MIL-53(Cr)	962	0,32	2,02

5.2 Adsorption d'hydrogène à haute pression

5.2.1 Méthodes utilisées

Puisque les quantités de nanoréseaux synthétisées se révélaient souvent plutôt faibles (20-200 mg), des méthodes plus précises de mesures ont été développées à l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH).^[84, 86, 87] Ces méthodes d'adsorption gravimétrique et volumétrique permettent des mesures jusqu'à près de 100 atm, pour des températures variant entre 77 K et 300 K.

La méthode gravimétrique est adaptée pour permettre le dégazage in situ sous vide ($\sim 10^{-5}$ Torr) et à haute température, jusqu'à 900 K. Ce système, équipé d'une microbalance symétrique *Cahn*, a une précision d'environ 20 μg . Il permet de mesurer autant l'adsorption que la désorption, toujours sous forme de volume adsorbé, en excès, et non absolu. Le système volumétrique est basé sur la méthode des expansions successives. L'adsorption en excès après chaque expansion y est calculée par la différence entre le nombre de moles de gaz ayant quitté le volume de référence et le nombre de moles occupant le volume mort, et donc participant à la pression, dans la cellule de l'échantillon. La densité de phase gazeuse est calculée à partir des mesures de pression et de température, avec les corrections pour les gaz réels.^[88] Ce système a été contre-vérifié avec d'autres laboratoires. L'erreur cumulative après 5 expansions sur un échantillon de 100 mg se situe à moins de 0,1 % *m/m*, exprimé en terme de capacité d'adsorption. Cependant, ce système ne permet pas de mesurer la désorption. Il ne permet pas non plus le dégazage au-delà de 180-200°C, ce qui fait que les échantillons de MIL-53(Al) ont dû être dégazés préalablement sur un autre appareil, puis transférés sous argon dans la cellule du système volumétrique.

5.2.2 Résultats d'adsorption dans les nanoréseaux

On peut voir à la figure 5.2 les résultats d'adsorption d'hydrogène à haute pression, où ont été mis en commun les résultats des deux méthodes à haute pression ainsi que ceux d'adsorption à basse pression :

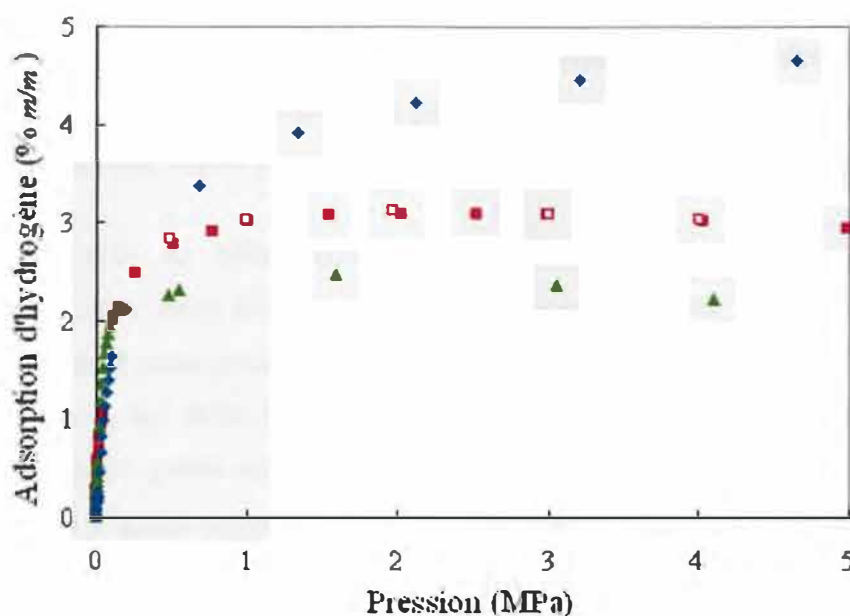


Figure 5.2 Adsorption d'hydrogène à haute pression dans le MOF-5 (losanges indigo), le MIL-53(Al) (carrés rouges pleins : adsorption, vides : désorption) et le MIL-53(Cr) (triangles verts)

Le MOF-5 n'a été testé qu'avec la méthode volumétrique, la grande sensibilité à l'air ainsi que la faible quantité de l'échantillon ayant compromis sa réutilisation. On voit cependant que les résultats à haute pression recoupent bien ceux obtenus à basse pression. À 4,65 MPa, le MOF-5 atteint une capacité d'hydrogène excédentaire de 4,65% *m/m*. Cependant, l'adsorption d'hydrogène n'a pas encore atteint son maximum dans le nanoréseau. Les résultats obtenus par Yaghi concordent bien avec les nôtres : ils mènent jusqu'à une capacité maximale excédentaire de 5,1% *m/m* à 50 bar (5,1 MPa).

Les résultats obtenus pour le MIL-53(Al) sur les systèmes gravimétrique et volumétrique se recoupaient bien; ils ont donc été confondus dans la courbe présentée plus haut pour éviter la confusion. On peut voir que l'accord avec la courbe d'adsorption à basse pression est, encore ici, très acceptable. Le MIL-53(Al) atteint son maximum d'adsorption excédentaire à 2,5 MPa, il adsorbe alors 3,10% *m/m* d'hydrogène. Contrairement à ce qui avait été observé dans la littérature, aucune hystérésis n'a été relevée, mais il est possible qu'en diminuant davantage la pression en désorption elle finisse par apparaître.

Du côté du MIL-53(Cr), les méthodes gravimétrique et volumétrique concordent aussi assez bien. Cependant, le même échantillon, testé à basse pression après les tests à haute pression, a démontré une capacité d'adsorption excédentaire de 2,77% *m/m* à 0,1 MPa, comparativement à une capacité d'adsorption maximale excédentaire de 2,48% *m/m* à une pression de 1,6 MPa. Ce phénomène a aussi été observé sur d'autres échantillons. De plus, lors des tests d'adsorption gravimétrique, la désorption a laissé voir des capacités plus élevées que celles trouvées lors de l'adsorption. Ce phénomène pourrait être attribuable à une prise des points trop rapide n'ayant pas permis l'équilibration du système. En effet, comme il a été vu plus haut, la cinétique d'adsorption dans le MIL-53(Cr) peut se révéler particulièrement lente. Il est donc possible que tous les points pris en adsorption à haute pression l'aient été hors-équilibre. Si c'est le cas, les résultats d'adsorption d'hydrogène à haute pression seraient sous-estimés, ce qui concorderait avec le fait que l'échantillon à basse pression, à l'équilibre, révèle des capacités plus élevées.

5.2.3 Comparaison avec l'adsorption d'azote

Les résultats d'adsorption d'hydrogène à haute et basse pression sont comparés avec les résultats d'adsorption d'azote tels que décrits au chapitre 4 :

Tableau 5.2 Comparaison entre l'adsorption d'azote et l'adsorption d'hydrogène à 77 K

	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume micro- poreux α_v (cc/g)	Adsorption H ₂ , 77 K, 1 atm (% <i>m/m</i>)	Adsorption H ₂ , 77 K, maximum (% <i>m/m</i>)
MOF-5	3566	1.25	1.64	4.65
MIL-53(Al)	1804	0.64	1.22	3.10
MIL-53(Cr)	962	0.33	2.23	2.48

Contrairement à l'adsorption d'hydrogène à basse pression (voir tableau 5.1), l'adsorption d'hydrogène au maximum excédentaire entre assez bien en corrélation avec les volumes microporeux tels que trouvés par l'adsorption d'azote. Cette corrélation avait été aussi rapportée dans la littérature, mais en fonction de la surface spécifique de Langmuir.^[29]

Comme pour l'adsorption d'azote, l'adsorption d'hydrogène peut être vue en termes de molécules adsorbées par cavité, ou par formule unitaire. Ainsi, si on part de la capacité massique d'adsorption d'hydrogène C (% *m/m*), on peut dériver le nombre de molécules par formule unitaire $n_{f.u.}(H_2)$ par une équation semblable à l'équation 20 :

$$n_{f.u.}(H_2) = \frac{C(gH_2)}{100 g(MOF)} \times \frac{1 \text{ mol} H_2}{2,016 gH_2} \times MM_{f.u.} \quad (21)$$

En supposant que toutes les molécules d'hydrogène se retrouvent dans les cavités, on obtient ainsi des nombres de moles d'hydrogène de 17,8 H₂/f.u. pour le MOF-5 (19,5 au maximum selon Yaghi^[29]), 3,20 H₂/f.u. pour le MIL-53(Al) et 2,87 H₂/f.u. pour le MIL-53(Cr). Selon ces données, il semble qu'il y ait 30% moins d'hydrogène que d'azote adsorbé dans le MOF-5, et 16% moins dans le MIL-53(Al). Cette diminution pourrait être expliquée par une plus faible interaction avec l'hydrogène qu'avec l'azote. Par contre, pour ce qui est du MIL-53(Cr), on observe plutôt une adsorption de 35% plus grande pour l'hydrogène que pour l'azote. Ce phénomène peut être dû à deux causes : soit à une plus grande affinité pour l'hydrogène que pour l'azote, soit à une plus faible modification du réseau par l'hydrogène, ce qui diminue moins le volume disponible pour l'adsorption. Ces résultats pourraient être en partie compris

par des tests de diffraction des rayons X sur monocristal des MIL-53 sous azote et sous hydrogène.

Les différences d'adsorption observées pourraient aussi s'expliquer par une différence dans les volumes occupés par les molécules d'azote et d'hydrogène. Le volume occupé par l'hydrogène adsorbé à 77 K, V_A , est inconnu; il peut cependant être approximé par la méthode d'Ozawa^[89] :

$$V_A = V_s(T_b) \exp[0,0025(T - T_b)] \quad (22)$$

où $V_s(T_b)$ est le volume molaire de l'adsorbat liquide à sa température normale d'ébullition T_b . Cette formule est valide pour des températures $T > T_b$. Sachant que la densité de l'hydrogène liquide est de 0,071 g/mL et sa température d'ébullition 20,3 K à 1 atm, on obtient un volume de 32,2 mL/mol d'hydrogène à 77 K. Or, converti en volume molaire, l'azote liquide occupe un volume de 34,7 mL/mol, ce qui n'est pas très différent de l'hydrogène. Les volumes molaires trouvés par l'hydrogène seraient donc de 0,76 cc/g pour le MOF-5 (0,83 cc/g au maximum), 0,50 cc/g pour le MIL-53(Al) et 0,40 cc/g pour le MIL-53(Cr).

Afin de permettre une meilleure comparaison de l'adsorption d'azote et d'hydrogène, un graphique de l'adsorption des molécules par formule unitaire en fonction de la pression relative a été établi :

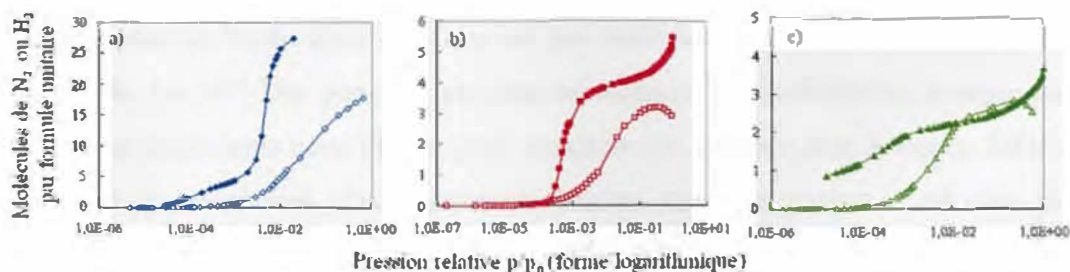


Figure 5.3 Adsorption comparée de l'hydrogène (points vides) et de l'azote (points pleins) pour a) le MOF-5, b) le MIL-53(Al), c) le MIL-53(Cr)

Pour établir ce graphique logarithmique, il fallait établir la pression relative de l'hydrogène. En effet, la pression relative est le quotient de la pression absolue sur la pression de vapeur à la température mesurée, 77,3 K. Cette pression de vapeur est de 1 atm à 77,3 K pour l'azote. Comme l'hydrogène se trouve à une température plus grande que sa température critique T_c , établie à 33,2 K, sa pression de vapeur P_s peut être estimée par l'équation empirique de Dubinin^[89] :

$$P_s = \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 P_c \quad (23)$$

où P_c , la pression critique, est de 13,0 atm. On trouve ainsi une pression de vapeur de 70,4 atm à 77 K.

Sur la figure 5.3, on observe que dans les trois cas la manière d'adsorber l'azote et l'hydrogène est différente. Dans les cas du MOF-5 et du MIL-53(Cr), l'adsorption d'azote démarre avant celle de l'hydrogène. Dans le MOF-5, l'augmentation rapide de l'adsorption survient autour de la même échelle pour l'hydrogène et l'azote, soit vers $p/p_0 = 1 \times 10^{-3}$. Par contre, l'adsorption de l'azote augmente toujours beaucoup plus rapidement que celle de l'hydrogène. L'adsorption d'hydrogène va atteindre un maximum vers des pressions beaucoup plus élevées que l'azote, et à un remplissage moindre. Dans le MIL-53(Al), l'adsorption de l'azote comme celle de l'hydrogène ne démarrent pas vraiment avant la pression relative très précise de 2×10^{-4} . Dès que cette pression est atteinte, une accélération brusque pour l'azote, et plutôt lente pour l'hydrogène, est observée. Comme dans le cas du MOF-5, l'atteinte du maximum d'adsorption de l'azote dans les cavités s'effectue plus rapidement qu'avec l'hydrogène. Le cas du MIL-53(Cr) est plus particulier. En effet, l'adsorption de l'azote y démarre avant la plus basse pression enregistrée, $1,8 \times 10^{-5}$, alors que l'hydrogène ne commence à entrer dans les cavités que vers $p/p_0 = 1 \times 10^{-4}$. Comme dans les deux autres MOFs, l'azote atteint son maximum d'adsorption avant l'hydrogène, mais par contre l'adsorption d'hydrogène dépasse celle de l'azote, comme il avait été noté précédemment.

Selon ces résultats, il semble que la façon dont s'adsorbe l'hydrogène dans les nanoréseaux métallo-organiques diffère beaucoup de l'adsorption d'azote. Il est probable que le moment quadrupolaire de l'azote affecte davantage la forme de l'isotherme en fonction de la structure microporeuse. En effet, les isothermes d'adsorption d'hydrogène changent moins d'un MOF à l'autre. Dans tous les cas, la montée rapide de la courbe en S pour l'hydrogène s'effectue à plus haute pression que pour l'azote, ce qui explique que le modèle DA soit plus valide pour l'hydrogène, puisqu'il se base sur des mesures à basse pression. Malgré ces différences d'adsorption, le volume microporeux tel que calculé par la méthode α_s entre bien en corrélation avec l'adsorption d'hydrogène au maximum excédentaire.

5.3 Adsorption d'hydrogène à température ambiante

À la température ambiante (20°C), l'adsorption d'hydrogène dans les nanoréseaux métallo-organiques ne dépasse pas 0,5% *m/m*. Comme on peut le voir à la figure 5.4, le MOF-5 et le MIL-53(Al) donnent les meilleurs résultats d'adsorption, tous deux à 0,31% *m/m* d'hydrogène à une pression de 60 atm. Le MIL-53(Cr) n'adsorbe que 0,21% *m/m* à la même pression. L'adsorption se produit de façon plutôt linéaire dans les trois cas. La capacité d'adsorption ne semble pas être corrélée avec le volume microporeux ou avec tout autre facteur.

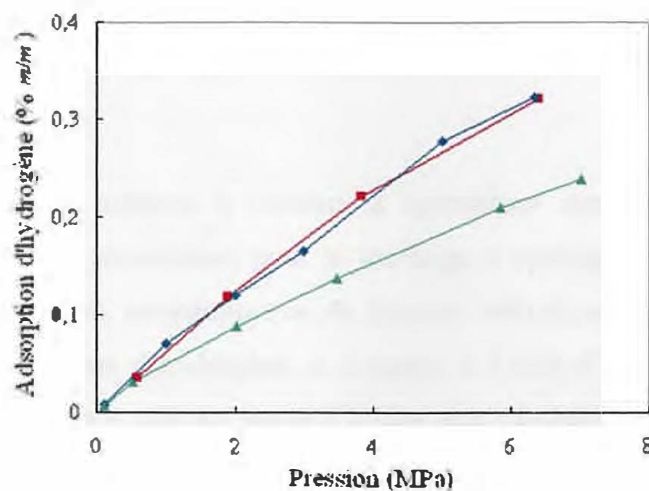


Figure 5.4 Adsorption d'hydrogène à 293 K dans le MOF-5 (losanges indigo), le MIL-53(Al) (carrés rouges) et le MIL-53(Cr) (triangles verts)

Ces résultats tendent à confirmer qu'il n'y a pas de chimisorption dans ces matériaux. L'absence de chimisorption a aussi été démontrée par des mesures d'adsorption isostérique effectuée sur les trois échantillons.^[84, 86] Cependant, comme ces mesures représentent une moyenne de l'énergie d'adsorption, il n'est pas exclus que certains sites d'adsorption soient plus énergétiques que de la simple physisorption, tout en ne présentant pas des liaisons aussi fortes que des liens chimiques. Afin d'explorer la piste selon laquelle certains sites intermédiaires entre la chimisorption et la physisorption pourraient être présents, il serait souhaitable d'effectuer des mesures de l'énergie d'adsorption de ces sites, par exemple à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons ou de la spectroscopie infrarouge. Des mesures d'adsorption et de désorption à des températures intermédiaires entre 77 K et 298 K pourraient aussi être envisagées.

Chapitre 6 : Conclusions

6.1 Résumé

Ce projet de maîtrise a consisté à synthétiser des nanoréseaux métallo-organiques (MOFs) prometteurs pour le stockage d'hydrogène et à les tester sous diverses conditions de température et de pression afin de mieux comprendre leurs propriétés d'adsorption d'hydrogène et d'azote. À l'aide d'une revue de littérature exhaustive, ce projet a mis en lumière le fait que plusieurs modèles d'adsorption avaient été utilisés pour caractériser les MOFs, sans valider s'ils étaient applicables dans ces nouveaux matériaux à la fois métallo-organiques et poreux. Ces résultats ont mené à l'établissement d'un modèle α_s basé sur un standard inspiré des nanoréseaux : le $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}) \cdot \{\text{H}_2\text{BDC}\}_{0.70}$. Ce nouveau modèle adapté aux MOFs, s'est révélé plus précis que tous les autres modèles testés et applicable pour trois nanoréseaux, ce malgré leur grande différence de structure. Il pourra sans doute, s'il est étendu à tous les MOFs, permettre une meilleure compréhension ainsi qu'une comparaison plus facile de leurs propriétés d'adsorption. De plus, les premiers tests d'adsorption d'hydrogène, effectués sur trois nanoréseaux, ont mis en évidence une grande différence dans les manières dont sont adsorbés l'hydrogène et l'azote. L'exploration des causes possibles de ces différences apportera des clés pour comprendre l'adsorption non seulement dans ces nouvelles structures, mais dans tous les solides, et permettra de trouver de nouvelles pistes pour synthétiser un matériau de stockage d'hydrogène prometteur.

De façon plus spécifique, au cours de ce projet une revue de la littérature a été effectuée afin de cibler les nanoréseaux les plus intéressants pour le stockage d'hydrogène, de mieux comprendre leurs propriétés particulières et de voir les explications qui ont été apportées à ce jour sur la manière dont se produit l'adsorption dans ces nouveaux matériaux. Parmi cinq nanoréseaux synthétisés, les trois plus prometteurs ont été choisis pour des tests plus approfondis de leurs propriétés

d'adsorption. Il s'agit du MOF-5 (ou $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$) du MIL-53(Al) (ou $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$) et du MIL-53(Cr) (ou $\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})$) où le BDC est l'anion 1,4-benzènedicarboxylate. Il a été démontré que les conditions de synthèse et d'activation de tous ces matériaux doivent être scrupuleusement contrôlées afin d'obtenir une adsorption optimale d'hydrogène.

Les résultats d'adsorption d'azote, souvent utilisés dans la littérature pour caractériser la porosité des MOFs, peuvent être analysés selon plusieurs modèles différents. Cinq de ces modèles ont été testés sur les MOFs afin de déterminer leur validité pour caractériser ces nouveaux matériaux : le modèle de Langmuir, celui de Brunauer-Emmett-Teller (BET), le modèle t , le modèle α_s et le modèle Dubinin-Radushkevich (DR). Les résultats obtenus ont permis de démontrer que les modèles basés sur la surface spécifique devraient être utilisés avec précaution, et préférablement remplacés par des modèles basés sur le volume microporeux. Le modèle le plus approprié pour décrire ces structures particulières s'est révélé être le modèle α_s , un modèle développé au cours de ce projet et basé sur l'utilisation du MIL-53(Al) non évacué comme référence non poreuse. Selon ce modèle, le volume microporeux du MOF-5 est de 1,25 cc/g, celui du MIL-53(Al) de 0,63 cc/g et celui du MIL-53(Cr) de 0,32 cc/g, ce qui correspond bien avec les résultats rapportés dans la littérature, ainsi qu'avec le volume estimé à partir de la structure cristalline de ces matériaux. Une autre observation faite au cours des tests d'adsorption d'azote est que les courbes d'adsorption à basse pression ont la particularité de présenter un motif en S, qui pourrait être associé à un remplissage des cavités en plusieurs étapes.

Les tests d'adsorption d'hydrogène à 77 K et diverses pressions ont démontré des capacités d'adsorption excédentaires maximales de 2,48% *m/m* pour le MIL-53(Cr), 3,10% pour le MIL-53(Al) et 4,65% à 4,65 MPa pour le MOF-5 (5,1% au maximum excédentaire, selon la littérature^[29]). L'adsorption de l'hydrogène à basse pression se produit d'une manière qui diffère de celle de l'azote et est caractéristique de chacun des nanoréseaux. L'expression des résultats d'adsorption en

termes de nombre de moles de gaz adsorbé par cavité met en évidence le fait que le MOF-5 et le MIL-53(Al) adsorbent moins d'hydrogène que d'azote, alors que le MIL-53(Cr) en adsorbe davantage. Ces différences dans les manières d'adsorber selon le gaz testé pourraient être dues au moment quadrupolaire de l'azote, à la différence d'affinité des MOFs pour les deux gaz et/ou à la déformation plus ou moins grande des MIL-53 par ces gaz. Les résultats d'adsorption d'hydrogène à température ambiante et haute pression ne dépassent pas 0,5%, ce qui tend à démontrer qu'il n'y aurait pas de chimisorption dans ces matériaux.

6.2 Travaux futurs

Pour compléter les travaux effectués lors de ce projet, il serait bien de compléter les tests à haute pression sur le MIL-53(Al) et le MIL-53(Cr) afin de déterminer s'ils présentent une hystérésis en désorption, ainsi que pour vérifier si le MIL-53(Cr) adsorberait plus d'hydrogène après un plus long temps d'équilibre. Une désorption graduelle en fonction de la température plutôt que de la pression pourrait aussi permettre de vérifier jusqu'à quelle température l'hydrogène est conservé dans ces structures. Ces mesures permettraient de compléter les résultats énoncés dans ce mémoire tout en ouvrant la voie pour trouver de nouveaux tests à effectuer sur ces matériaux et de nouvelles structures à explorer.

Plusieurs travaux pourraient être envisagés afin de mieux comprendre le comportement des nanoréseaux métallo-organiques vis-à-vis de l'adsorption d'azote et d'hydrogène. D'abord, au niveau expérimental, des tests d'adsorption pourraient être effectués avec d'autres gaz, comme le dioxyde de carbone ou l'argon, afin de mieux percevoir d'où proviennent les différences dans les courbes d'adsorption à basse pression. Ensuite, comme il a été mentionné précédemment, la diffraction des rayons X sur les MIL-53 sous atmosphère d'azote, puis d'hydrogène, permettrait de déterminer dans quelle mesure ces adsorbats changent la structure de ces matériaux flexibles. Il serait ensuite possible de comparer ces changements de structure et de les

mettre en relation avec les courbes obtenues à basse pression pour l'azote et l'hydrogène, et éventuellement pour d'autres gaz.

Au niveau plus théorique, il serait très intéressant d'explorer d'où vient la forme des isothermes en utilisant la simulation. Pour ce faire, il est certain que la structure des trois MOFs sous azote et sous hydrogène doit être bien connue. Des mesures des sites d'adsorption par diffusion inélastique des neutrons et par diffraction des rayons X ou des neutrons pourraient venir compléter cette analyse. Ainsi, il serait possible de mieux connaître les sites préférentiels d'adsorption et de voir l'importance relative du volume microporeux et de l'abondance de ces sites pour favoriser une adsorption améliorée.

Pour explorer le fait que certains sites pourraient présenter une énergie d'adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption, il serait souhaitable de mesurer l'énergie des sites par diffusion inélastique des neutrons et par spectroscopie infrarouge ou Raman. Cela a déjà été fait pour le MOF-5, mais les MIL-53, par leur structure et leur adsorption différentes, seraient de bons candidats pour une comparaison des énergies d'adsorption des sites individuels. Ces résultats pourraient amener une meilleure compréhension de l'influence du type de métal et de la forme du nanoréseau sur l'énergie des sites d'adsorption.

En combinant tous ces résultats, quelques géométries préférentielles pourraient être ciblées, avec des sites et des volumes optimisés. La synthèse de nanoréseaux possédant ces géométries pourrait être effectuée en utilisant les méthodes de design moléculaire développées dans les dernières années. Ainsi, il serait possible d'augmenter le nombre de sites d'adsorption par unité de volume en utilisant la caténation ou en remplaçant les ligands organiques par des métalloligands, ces derniers comportant déjà des sites métalliques à l'intérieur de la structure organique. Il serait aussi intéressant d'explorer la formation de sites d'adsorption insaturés, ou de sites semblables à ceux où se forment des liaisons dihydrogène

ligand, dans lesquelles l'énergie de liaison est intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.^[68-70] Une autre voie à explorer, ou à combiner avec ces idées, serait de faire le design d'un MOF avec des fenêtres suffisamment étroite pour limiter la diffusion de l'hydrogène et ainsi créer un processus barrière, où l'hydrogène pourrait être retenu à une pression inférieure à celle où il est entré dans le réseau.^[23] Tous ces MOFs prometteurs devraient être testés en adsorption puis comparés aux matériaux présentés dans ce travail afin de trouver de nouvelles voies d'optimisation.

6.3 Perspectives

La recherche d'un matériau de stockage pour l'hydrogène qui rencontrerait tous les objectifs du *DOE* reste encore un sujet d'actualité. Les MOFs pourraient s'avérer être une solution intermédiaire entre les hydrures métalliques et l'adsorption sur carbone. En poussant plus loin la réflexion soulevée par ce projet, il sera possible de mieux comprendre comment les nanoréseaux métallo-organiques adsorbent l'hydrogène, et ainsi trouver les éléments-clés pour optimiser cette adsorption. De façon générale, l'optimisation de l'énergie des sites d'adsorption ainsi que de leur densité dans les pores, et la modulation de la taille de ces pores pour optimiser la rétention de l'hydrogène permettraient probablement de développer un nanoréseau pouvant stocker des quantités intéressantes d'hydrogène à des températures s'approchant davantage de la température ambiante. À cet égard, le design moléculaire est un outil précieux pour concevoir des nanoréseaux répondant à tous les critères d'optimisation.

Au-delà de trouver le nanoréseau idéal pour le stockage d'hydrogène, des tests d'adsorption plus poussés sur les MOFs, à cause de la présence de différents sites d'adsorption, favorisent une meilleure compréhension des interactions de l'hydrogène avec les solides, quels qu'ils soient. Par exemple, les résultats énoncés dans ce mémoire permettent de revoir la validité de modèles d'adsorption bien établis afin de les adapter à de nouveaux matériaux. Les différences d'adsorption observées d'un gaz à l'autre pourraient aussi être explorées afin de mieux comprendre la façon dont des

surfaces hétérogènes interagissent avec divers gaz. En développant une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption à l'aide des propriétés particulières observées dans les MOFs, il sera possible d'envisager de nouveaux matériaux propices à une optimisation de cette adsorption. Ainsi, si jamais les nanoréseaux métallo-organiques ne s'avèrent pas être eux-mêmes la solution, ils peuvent aider à trouver de nouvelles pistes dans la recherche pour un matériau de stockage de l'hydrogène compact, efficace et facile d'utilisation.

Références

1. Züttel, A. **2004**. « Hydrogen storage methods ». *Naturwissenschaften* 91: 157-172.
2. *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*; U.S. Department of Energy: May 13-15, 2003.
3. Züttel, A., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P. et Orimo, S. **2004**. « Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials ». *Materials Science and Engineering* (B108): 9-18.
4. Seayad, A. M. et Antonelli, D. M. **2004**. « Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials, Advanced Materials ». *Adv. Mater.* 16 (9-10): 765-777.
5. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. et Yaghi, O. M. **2003**. « Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks ». *Science* 300: 1127-1129.
6. Kitawaga, S., Kitaura, R. et Noro, S. **2004**. « Functional Porous Coordination Polymers ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 43: 2334-2375.
7. Bailar, J. C. J. **1964**. « Coordination Polymers ». *Prep. Inorg. React* 1.
8. Rosseinsky, M. J. **2004**. « Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility ». *Microp. & Mesop. Mat.* 73: 15-30.
9. Hoskins, B. F. et Robson, R. **1990**. « Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2$ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4''']\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ». *J. Am. Chem. Soc.* 112: 1546-1554.
10. Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe, M. et Yaghi, O. M. **2001**. « Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks ». *Acc. Chem. Res.* 34: 319-330.
11. Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. et Kim, J. **2003**. « Reticular synthesis and the design of new materials ». *Nature* 423: 705-714.
12. Rosi, N. L., Eddaoudi, M., Kim, J., O'Keeffe, M. et Yaghi, O. M. **2002**. « Advances in the chemistry of metal-organic frameworks ». *CrystEngComm* 4 (68): 401-404.

13. Cheetham, A. K., Férey, G. et Loiseau, T. **1999**. « Open-Frameworks Inorganic Materials ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 38: 3268-3292.
14. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. et Yaghi, O. M. **1999**. « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework ». *Nature* 402: 276-279.
15. Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L. et Yaghi, O. M. **1998**. « Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate) ». *J. Am. Chem. Soc.* 120: 8571-8572.
16. Cotton, F. A., Wilkinson, G. et Gaus, P. L. **1995**. *Basic Inorganic Chemistry*. 3^e ed., New York: John Wiley & Sons, inc., 838 p.
17. Rowsell, J. L. C. et Yaghi, O. M. **2004**. « Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials ». *Microp. & Mesop. Mat.* 73: 3-14.
18. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. **2002**. « Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage ». *Science* 295: 469-472.
19. Chae, H. K., Siberio-Pérez, D. Y., Kim, J., Go, Y., , Eddaoudi, M., Matzger, A. J., O'Keeffe, M. et Yaghi, O. M. **2004**. « A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals ». *Nature* 427: 523-527.
20. Snurr, R. Q., Hupp, J. T. et Nguyen, S. T. **2004**. « Prospects for Nanoporous Metal-Organic Materials in Advanced Separations Processes ». *AIChE Journal* 50 (6): 1090-1095.
21. Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Belosludov, R. V., Kobayashi, T. C., Sakamoto, H., Chiba, T., Takata, M., Kawazoe, Y. et Mita, Y. **2005**. « Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material ». *Nature* 436: 238-241.
22. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Armdt, K. et Pastré, J. **2006**. « Metal-organic frameworks-prospective industrial applications ». *J. Mater. Chem.* 16: 626-636.
23. Fletcher, A. J., Thomas, K. M. et Rosseinsky, M. J. **2005**. « Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties ». *J. Solid State Chem.* 178: 2491-2510.
24. Braga, D., Giamberini, S. L., Grepioni, F., Pettersen, A., Maini, L., Curzi, M. et Polito, M. **2006**. « Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks ». *Dalton Transactions*: 1249-1263.
25. Chen, B., Ockwig, N. W., Millward, A. R., Contreras, D. S. et Yaghi, O. M. **2005**. « High H₂ Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 4745-4749.

26. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Loiseau, T. **2003**. « Real, virtual and not yet discovered porous structures using scale chemistry and/or simulation. A tribute to Sten Andersson. ». *Solid State Sciences* 5: 79-94.
27. Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surblé, S., Dutour, J. et Margiolaki, I. **2004**. « A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation and Powder Diffraction ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 43: 6296-6301.
28. Rowsell, J. L. C. et Yaghi, O. M. **2005**. « Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 4670-4679.
29. Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J. et Yaghi, O. M. **2006**. « Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks ». *J. Am. Chem. Soc.* 128: 3494-3495.
30. Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H. et Müller, U. **2006**. « Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared ». *Adv. Funct. Mater.* 16 (4): 520-524.
31. Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. et Percheron-Guégan, A. **2003**. « Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂)(M=Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53 ». *Chem. Comm.*: 2976-2977.
32. Dailly, A., Vajo, J. J. et Ahn, C. C. **2006**. « Saturation of hydrogen sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn naphthalenedicarboxylate ». *J. Phys. Chem. B* 110 (3): 1099-1101.
33. Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H. et Kim, K. **2005**. « Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Whell Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials ». *Chem. Eur. J.* 11: 3521-3529.
34. Dybtsev, D. N., Chun, H., Kim, K. **2004**. « Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal-Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behaviour ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 43: 5033-5036.
35. Lee, E. Y., Pan, L., Kelly, S. P., Jangiello, J., Emge, T. J. et Li, J. **2005**. « Achieving High Density of Adsorbed Hydrogen in Microporous Metal Organic Frameworks ». *Adv. Mater.* 17: 2703-2706.
36. Sun, D., Ma, S., Ke, Y., Collins, D. J. et Zhou, H.-C. **2006**. « An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake ». *J. Am. Chem. Soc.* 128: 3896-3897.
37. Kaye, S. S. et Long, J. R. **2005**. « Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues M₃[Co(CN)₆]₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ». *J. Am. Chem. Soc.* 127: 6506-6507.

38. Dietzel, P. D. C., Panella, B., Hirscher, M., Blom, R. et Fjellvåg, H. **2006**. « Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework ». *Chem. Commun.*: 959-961.
39. Rowsell, J. L. C. et Yaghi, O. M. **2006**. « Effects of Functionnalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks ». *J. Am. Chem. Soc.* 128: 1304-1315.
40. Perles, J., Iglesias, M., Martín-Luengo, M.-Á., Monge, M. Á., Ruiz-Valero, C. et Snejko, N. **2005**. « Metal-Organic Scandium Framework: Useful Material for Hydrogen Storage and Catalysis ». *Chem. Mater.* 17: 5837-5842.
41. Jhung, S. H., Yoon, J. W., Kim, H.-K. et Chang, J.-S. **2005**. « Low Temperature Adsorption of Hydrogen on Nanoporous Materials ». *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (7): 1075-1078.
42. Navarro, J. A. R., Barea, E., Salas, J. M., Masciocchi, N., Galli, S., Sironi, A., Ania, C. O. et Parra, J. B. **2006**. « H₂, N₂, CO and CO₂ Sorption Properties of a Series of Robust Sodalite-Type Microporous Coordination Polymers ». *Inorg. Chem.* 45: 2397-2399.
43. Lee, E. Y. et Suh, M. P. **2004**. « A Robust Porous Material Constructed of Linear Coordination Polymer Chains: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations upon Dehydration and Rehydration ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 43: 2798-2801.
44. Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D. et Kim, K. **2004**. « Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties ». *J. Am. Chem. Soc.* 126: 32-33.
45. Rowsell, J. L. C., Millward, A. R., Sung Park, K. et Yaghi, O. M. **2004**. « Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks ». *J. Am. Chem. Soc.* 126: 5666-5667.
46. Takamizawa, S. et Nakata, E.-I. **2005**. « Direct observation of H₂ adsorbed state within a porous crystal by single crystal X-ray diffraction analysis ». *CrystEngComm* 7: 476-479.
47. Zhao, X., Xiao, B., Fletcher, A. J., Thomas, K. M., Bradshaw, D. et Rosseinsky, M. J. **2004**. « Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks ». *Science* 306: 1012-1015.
48. Sudik, A. C., Millward, A. R., Ockwig, N. W., Côté, A. P., Kim, J. et Yaghi, O. M. **2005**. « Design, Synthesis, Structure, and Gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra ». *J. Am. Chem. Soc.* 127: 7111-7119.
49. Dincă, M., Long, J.R. **2005**. « Strong H₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃ ». *J. Am. Chem. Soc.* 127-128: 9376-9377.

50. Lee, J., Li, J. et Jagiello, J. **2005**. « Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks ». *J. Solid State Chem.* 178: 2527-2532.
51. Panella, B. et Hirscher, M. **2005**. « Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals ». *Adv. Mater.* 17 (5): 538-541.
52. Li, Y. et Yang, R. T. **2006**. « Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover ». *J. Am. Chem. Soc.* 128: 726-727.
53. Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B. et Johnson, J. K. **2004**. « Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage ». *J. Am. Chem. Soc.* 126: 1308-1309.
54. Rowsell, J. L. C., Eckert, J. et Yaghi, O. M. **2005**. « Characterization of H₂ Binding Sites in Prototypical Metal-Organic Frameworks by Inelastic Neutron Scattering ». *J. Am. Chem. Soc.* 127: 14904-14910.
55. Kubota, Y., Takata, M., Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kato, K., Sakata, M. et Kobayashi, T. C. **2005**. « Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 920-923.
56. Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K. et Yaghi, O. M. **2005**. « Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework ». *Science* 309: 1350-1354.
57. Yildirim, T. et Hartman, M. R. **2005**. « Direct observation of hydrogen adsorption sites and nanocage formation in metal-organic frameworks ». *Phys. Rev. Lett.* 95 (21): 215504-215508.
58. Spencer, E. C., Howard, J. A. K., McIntyre, G. J., Rowsell, J. L. C. et Yaghi, O. M. **2006**. « Determination of the hydrogen absorption sites in Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate) by single crystal neutron diffraction ». *Chem. Commun.*: 278-280.
59. Centrone, A., Siberio-Pérez, D. Y., Millward, A. R., Yaghi, O. M., Matzger, A. J. et Zerbi, G. **2005**. « Raman spectra of hydrogen and deuterium adsorbed on a metal-organic framework ». *Chem. Phys. Lett.* 411: 516-519.
60. Bordiga, S., Vitillo, J. G., Ricchiardi, G., Regli, L., Cocina, D., Zecchina, A., Arstad, B., Bjørgen, M., Hafizovic, J. et Lillerud, K. P. **2005**. « Interaction of Hydrogen with MOF-5 ». *J. Phys. Chem. B* 109: 18237-18242.
61. Mueller, T. et Ceder, G. **2005**. « A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5 ». *J. Phys. Chem. B* 109: 17974-17983.
62. Yang, Q. et Zhong, C. **2005**. « Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks ». *J. Phys. Chem. B* 109: 11862-11864.

63. Vishnyakov, A., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Bülow, M. et Wang, Q. M. **2003**. « Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Framework ». *Nano Letters* 13 (6): 713-718.
64. Garberoglio, G., Skoulidas, A. I. et Johnson, J. K. **2005**. « Adsorption of gases in metal organic materials: Comparison of simulations and experiments ». *J. Phys. Chem. B* 109: 13094-13103.
65. Mulder, F. M., Dingemans, T., Wagemaker, M. et Kearley, G. J. **2005**. « Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF5 ». *Chem. Phys.* 317: 113-118.
66. Sagara, T., Klassen, J. et Ganz, E. **2004**. « Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5 ». *J. Chem. Phys.* 121: 12543-12547.
67. Sagara, T., Klassen, J., Ortony, J. et Ganz, E. **2005**. « Binding energies of hydrogen molecules to isorecticular metal-organic framework materials ». *J. Chem. Phys.* 123 (1): 014701/1-014701/4.
68. Heinekey, D. M. et Oldham, W. J. J. **1993**. « Coordination Chemistry of Dihydrogen ». *Chem. Rev.* 93: 913-926.
69. Mojet, B. L., Eckert, J., van Santen, R. A., Albinati, A. et Lechner, R. E. **2001**. « Evidence for Chemisorbed Molecular Hydrogen in Fe-ZSM5 from Inelastic Neutron Scattering ». *J. Am. Chem. Soc.* 123: 8147-8148.
70. Forster, P. M., Eckert, J., Chang, J.-S., Park, S.-E., Férey, G. et Cheetham, A. K. **2003**. « Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel(II) Phosphates ». *J. Am. Chem. Soc.* 125: 1309-1312.
71. Muller, U., Harth, K., Holzle, M., Hesse, M., Lobree, L., Harder, W., Yaghi, O. M. et Eddaoudi, M. **2003**. « Method for storing, uptaking, releasing of gases by novel framework materials ». Demande de brevet U.S. 20030148165, déposée le 7 août 2003.
72. Yaghi, O. M., Eddaoudi, M., Li, H., Kim, J. et Rosi, N. **2003**. « Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and systematic design of pore size and functionality therein, with application for gas storage ». Demande de brevet U.S. 20030004634, déposée le 2 janvier 2003.
73. Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D. et Yan, Y. **2003**. « Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers ». *Microp. & Mesop. Mat.* 58: 105-114.
74. Kim, J., Chen, B., Reineke, T. M., Li, H., Eddaoudi, M., Moler, D. B., O'Keefe, M. et Yaghi, O. M. **2001**. « Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures ». *J. Am. Chem. Soc.* 123: 8239-8247.

75. Min, D., Yoon, S. S., Lee, C., Lee, C. Y., Suh, M., Hwang, Y.-J., Han, W. S. et Lee, S. W. **2001**. « A Zinc(II)-Carboxylate Coordination Polymer Constructed from Zinc Nitrate and 2,6-Naphthalenedicarboxylate ». *Bull. Korean Chem. Soc.* 22 (5): 531-533.
76. Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T. et Férey, G. **2004**. « A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration ». *Chem. Eur. J.* 10: 1373-1382.
77. Millange, F., Serre, C. et Férey, F. **2002**. « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr^{III}(OH)·(O₂C-C₆H₄-CO₂)·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_y ». *Chem. Comm.*: 822-823.
78. Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D. et Férey, G. **2002**. « Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)·(O₂C-C₆H₄-CO₂)·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y ». *J. Am. Chem. Soc.* 124: 13519-13526.
79. Serre, C. et Férey, G. **2005**. *Private communication*.
80. Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D. et Kim, K. **2004**. « Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties ». *J. Am. Chem. Soc.* 126: 32-33.
81. *ICDD PDF Database & Index Files*, # 18-0823, 1991-1997.
82. Gregg, S. J. et Sing, K. S. W. **1982**. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2^e ed., London: Academic Press, 303 p.
83. Rouquerol, F., Rouquerol, J. et Sing, K. **1999**. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 1^{ère} ed., London: Academic Press, 285 p.
84. Poirier, E., Chahine, R., Bénard, P., Lafi, L., Dorval-Douville, G. et Chandonia, P.-A. **2006**. « Hydrogen adsorption measurements and modeling on metal-organic frameworks and single-walled carbon nanotubes ». *Langmuir*. 22: 8784-8789.
85. Gil, A. **1998**. « Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K ». *Adsorption* 4: 197-206.
86. Poirier, E., Chahine, R., Tessier, A. et Bose, T. K. **2005**. « Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with *in situ* conditioning on small sorbent samples ». *Rev. Sci. Instrum.* 76 (1): 1-6.
87. Chandonia, P.-A. *to be published*.
88. *NIST Standard Reference Database 12, version 5.0*.

89. Amankwah, K. A. G. et Schwarz, J. A. **1995**. « A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation ». *Carbon* 33 (9): 1313-1319.
90. Larson, A. C. et Dreele, R. B. V. **1994**. « General Structure Analysis System (GSAS) ». *Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748*.
91. Toby, B. H. **2001**. « EXPGUI, a graphical user interface for GSAS ». *Journal of Applied Crystallography* 34: 210-213.

ANNEXE 1

Détails expérimentaux

Synthèse du MOF-5 :

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ a été synthétisé à partir de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,8421 g, 2,831 mmol, Aldrich, 98%) et d'acide téréphthalique $\text{HO}_2\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}_2\text{H}$ (H_2BDC , 0,1828 g, 1,100 mmol, Aldrich, 98%). Chaque réactif a préalablement été dissout dans 20 mL de *N,N*-diéthylformamide DEF (Aldrich, 99%) fraîchement distillé. Ces deux solutions ont été mélangées, puis chauffées sous argon à 100°C pendant 18h dans une bouteille en pyrex fermée hermétiquement. Le mélange a ensuite été refroidi en 4 heures jusqu'à la température ambiante pour former des cristaux cubiques et transparents. Le mélange ayant décanté sous argon, les cristaux ont subi trois échanges dans du chloroforme pur (Acrôs Organics, 99.9%), sous argon, chaque échange durant environ une journée. Les cristaux clairs ainsi obtenus ont été séchés sous un flot d'argon, puis transférés sous vide où ils ont été évacués à 25°C pendant une nuit pour donner (121 mg, 43%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$ sous forme de cristaux transparents.

Synthèse de IRMOF-8

L'acide 1,4-naphtalènedicarboxylique $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{H}$ (H_2NDC , 40 mg, 0,20 mmol, Aldrich, 99%) a été dissout à 50°C dans 10 mL d'un mélange 1 : 1 de *N,N*-diéthylformamide DEF (Aldrich, 99%) et de chlorobenzène ClBz (Sigma-Aldrich, 99%). Une fois l'acide complètement dissout, le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59,4 mg, 0,20 mmol, Aldrich, 98%) a été ajouté à la solution. Cette solution a été dissoute dans 4 mL du mélange de solvants. Finalement, 1,5 mL de triéthylamine (Aldrich, 99,5%) ont été ajoutés à la solution, créant l'apparition d'une brume blanche. Le mélange a été fermé hermétiquement et laissé à cristalliser pendant une semaine à température ambiante pour donner une poudre blanche. Celle-ci a été filtrée et rincée au DEF, puis séchée à 50-60°C sous air. Après un stockage de quelques mois, la poudre a été dégazée à 150°C pour donner (36 mg, 39%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)_3$ sous forme de poudre blanche.

Synthèse de MIL-53(Al)

Le $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$ a été synthétisé en mélangeant du nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3,9059 g, 10,42 mmol, Aldrich, 99,997%), de l'acide téréphtalique H_2BDC (0,8653 g, 5,21 mmol, Aldrich, 98%) et de l'eau distillée (16,5 mL, 0,91 mol) dans une bombe réactionnelle en acier téflonisé. La suspension résultante a été chauffée à 220°C pendant 3 jours. La poudre blanche obtenue a été filtrée et rincée avec de l'eau distillée, puis séchée à l'air. Le nanoréseau résultant a été évacué par un chauffage à 370°C pendant 4 jours sous un flot d'air pour donner (602 mg, 55%) $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ évacué sous forme de poudre jaunâtre.

Synthèse du MIL-53(Cr)

La synthèse du $\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})$ a été effectuée de façon hydrothermale par l'addition successive de nitrate de chrome nonahydraté $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,0263 g, 5,064 mmol, Aldrich, 99,99+%), d'acide téréphtalique H_2BDC (0,8309 g, 5,001 mmol, Aldrich, 98%), d'eau distillée (26 mL, 1,4 mmol) puis d'acide fluorhydrique HF (0,176 mL, 47-51% *m/m*, 5 mmol, Fisher) dans une bombe réactionnelle d'acier téflonisé. Ce mélange a été chauffé à 220°C pendant 3 jours. La poudre vert crème résultante a été filtrée et rincée à l'eau distillée, puis séchée à l'air. Le nanoréseau ainsi obtenu a été échangé avec du *N,N*-diéthylformamide (DMF, 25 mL/g MIL-53(Cr) non évacué, Aldrich, 99,8%) à 150°C pendant 17 heures dans une bombe réactionnelle d'acier téflonisé. La poudre jaune-vert résultante a été chauffée à 250°C sous un flot d'air pendant une nuit pour donner (465 mg, 40%) $\text{Cr}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ évacué sous forme de poudre vert lime.

Synthèse du formate de manganèse

Un mélange de chlorure de manganèse tétrahydraté $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,4033 g, 2,04 mmol, Aldrich, 99,99%) et d'acide formique HCO_2H (0,186 g, 4,04 mmol, Fluka Chimica) a été dissout dans 12 mL d'un mélange 2 : 1 de *N,N*-diéthylformamide (Aldrich, 99%) et de 1,4-dioxane (Aldrich, 99+%). Dans une bouteille en pyrex fermée, la solution a été portée à 115°C en 30 minutes, maintenue à cette

température pendant 48 heures, et finalement refroidie en 15 heures. La poudre blanche rosée résultante a été filtrée et rincée avec le même mélange de solvants. L'activation a été réalisée par un chauffage à 150°C sous vide pour donner (73 mg, 25%) $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2$ sous forme de poudre blanche légèrement brunâtre.

Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été analysés sous air à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de Rigaku équipé soit avec une cathode de cuivre (Cu , $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), soit avec une cathode de cobalt (Co , $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$). Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Jade (version 3.1, 1991-1997) et l'analyse Rietveld a été effectuée avec les logiciels GSAS and EXPGUI.^[90, 91]

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été effectuée sur l'appareil TGA-7 de Perkin-Elmer. Les données ont été enregistrées de 30°C à 900°C avec une vitesse de 2°C/minute. Le MOF-5 a été analysé sous un flot d'azote alors que les deux MIL-53 l'ont été sous un flot d'air.

Tests d'adsorption d'azote et d'hydrogène

Les mesures d'adsorption à basse pression (sous 1 atm) et 77 K ont été effectuées soit sur un Autosorb 1 de Quantachrome Corporation, soit sur un ASAP 2020 de Micromeritics. L'adsorption à haute pression a été mesurée sur des appareils volumétrique et gravimétrique développés à l'Institut de recherche sur l'hydrogène.^[84, 86, 87] Les échantillons de MOF-5 ont été dégazés à 25°C, ceux de MIL-53(Al) à 300°C et ceux de MIL-53(Cr) à 180°C, tous pendant au moins une nuit. Les gaz utilisés (H_2 , N_2 et He) étaient tous de très haute pureté (Praxair, UHP).